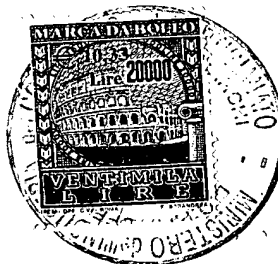




# MINISTERO DELL'INDUSTRIA, DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO

DIREZIONE GENERALE DELLA PRODUZIONE INDUSTRIALE  
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI



34

INV. IND.

**Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per .....**

**N.** SV99 A 000029 .....

*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali  
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati  
risultano dall'accluso processo verbale di deposito*

R ma, li 23 GIU. 2000 .....

IL DIRETTORE DELLA DIVISIONE

*P. Russo* *Tabacchini*

## AL MINISTERO DELL'INDUSTRIA DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO

MODULO

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO.



## A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione FERRANIA S.p.A.  
Residenza viale della Libertà, 57 - Ferrania (Savona) codice 01234200093  
2) Denominazione \_\_\_\_\_  
Residenza \_\_\_\_\_ codice \_\_\_\_\_

## B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome e nome Dr. ALLAIX Roberto cod. fiscale \_\_\_\_\_  
denominazione studio di appartenenza c/o FERRANIA S.p.A. Intellect. Property Dept.  
via le della Libertà n. 57 città Ferrania cap 1.7014 (prov) S.V.

## C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario

v. sopra  
via \_\_\_\_\_ n. \_\_\_\_\_ città \_\_\_\_\_ cap \_\_\_\_\_ (prov) \_\_\_\_\_

## D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/sci) B41M gruppo/sottogruppo \_\_\_\_\_

FOGLIO RECETTORE PER STAMPA A GETTO DI INCHIOSTRO COMPRENDENTE GELATINA E UN SALE METALLICO.

ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO: SI ☐ NO ☒

SE ISTANZA: DATA \_\_\_\_\_ N° PROTOCOLLO \_\_\_\_\_

## E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

cognome nome

1) SISMONDI Alain Dominique 3) SERAFINI Marco  
2) LOVIGLIO Giuseppe 4) MAFATTO Pierfiore

## F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione \_\_\_\_\_ tipo di priorità \_\_\_\_\_ numero di domanda \_\_\_\_\_ data di deposito \_\_\_\_\_ allegato S/R \_\_\_\_\_

1) \_\_\_\_\_  
2) \_\_\_\_\_

## SCIOGLIMENTO RISERVE

Data \_\_\_\_\_ N° Protocollo \_\_\_\_\_

## G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA CULTURE DI MICRORGANISMI, denominazione

## H. ANNOTAZIONI SPECIALI



## DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1) 2 PROV n. pag. 30 riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare) .....  
Doc. 2) 0 PROV n. tav. \_\_\_\_\_ disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare) .....  
Doc. 3) \_\_\_\_\_ RIS lettera d'incarico, procura o riferimento procura generale .....  
Doc. 4) 1 RIS designazione inventore .....  
Doc. 5) \_\_\_\_\_ RIS documenti di priorità con traduzione in italiano .....  
Doc. 6) \_\_\_\_\_ RIS autorizzazione o atto di cessione .....  
Doc. 7) \_\_\_\_\_ nominativo completo del richiedente

## SCIOGLIMENTO RISERVE

Data \_\_\_\_\_ N° Protocollo \_\_\_\_\_

8) attestati di versamento, totale lire CINQUECENTO SESSANTACINQUEMILA obbligatorio

COMPILATO IL 02 09 1999

FIRMA DEL (I) RICHIEDENTE (I)

CONTINUA S/NO SIFerrania S.p.A.DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA S/NO SIUFFICIO PROVINCIALE IND. COMM. ART. DI SAVONA codice 09VERBALE DI DEPOSITO NUMERO DI DOMANDA SV99A000029 Reg. AL'anno millenovecento NOVANTANOVE, il giorno TRE, del mese di SETTEMBREil (i) richiedente (i) sopraindicato (i) ha (hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredata di n. 01 fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopraportato.

## I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIO ROGANTE

IL DEPOSITANTE  
Roberto Allaix



L'UFFICIALE ROGANTE

Marco Serafini

**N.G.**

### E. INVENTORI DESIGNATI

**F. PRIORITÀ**[illegible]**FIRMA DEL (I) RICHIEDENTE (I)**

Ferrania S.p.A.

NUMERO DOMANDA SV99A000029 REG. A

DATA DI DEPOSITO 03/09/1999

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO

A. RICHIEDENTE (I)

Denominazione FERRANIA S.p.A.

Residenza Viale della Libertà, 57 - I-17014 Ferrania (Savona)

D. TITOLO

FOGLIO RECETTORE PER STAMPA A GETTO DI INCHIOSTRO COMPRENDE GELATINA E UN SALE METALLICO.

Classe proposta (sez./cl./scl/) B41M OFFICIO PROVINCIALE DELL'INDUSTRIA

L. RIASSUNTO

DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO

SV 99 A 000029

La presente invenzione si riferisce ad un recettore per getto d'inchiostro con un valore di pH superficiale inferiore a 5,0 e comprendente un supporto e almeno uno strato ricevente contenente un legante scelto dal gruppo comprendente gelatina e derivati della gelatina e almeno un sale di metallo scelto dai gruppi IIA e IIB della tavola periodica degli elementi o complessi che comprendono detti sali di metallo.

Il recettore dell'invenzione fornisce un minimo effetto post-stampa di trasudamento della goccia di inchiostro in condizioni di invecchiamento accelerato nell'immagine risultante, mantenendo ancora una buona lucentezza.



M. DISEGNO

IL DIRETTORE



03 SET.1999

## DESCRIZIONE DI INVENZIONE INDUSTRIALE

a nome FERRANIA S.p.A.

### CAMPO DELL'INVENZIONE

SV 99 A 0 0 0 0 2 9

L'invenzione si riferisce ad un foglio recettore di inchiostro per stampanti a getto di inchiostro, e più in particolare, ad un foglio recettore contenente una combinazione di gelatina, come legante, e sali di un metallo compreso nei gruppi IIA o IIB della tavola periodica degli elementi o complessi che comprendono detti sali metallici come additivi per migliorare l'effetto post-stampa di trasudamento della goccia di inchiostro in condizioni di invecchiamento accelerato nell'immagine risultante, mantenendo ancora una buona lucentezza.

03 SET.1999

### STATO DELL'ARTE

La stampa a getto di inchiostro si sta diffondendo sempre più, in particolare nel cosiddetto "desk-top publishing", a causa della sua capacità di produrre piccoli volumi di materiale di stampa da una sorgente digitale con una elevata velocità di produzione. I recenti sviluppi delle attrezzature hanno portato all'introduzione di stampanti a getto di inchiostro multi-colore che integrano testo e grafica colore. Le applicazioni di stampa a getto di inchiostro sono state comunque limitate, in una certa misura, a causa dei notevoli requisiti che i recettori di inchiostro devono soddisfare per ottenere un testo e grafica di alta qualità.

Sarebbe desiderabile che i recettori per stampa a getto di inchiostro siano in grado di assorbire notevoli quantità di liquido per assicurare che la superficie di detti recettori sia asciutta e non appiccicosa al tatto dopo la stampa; ma sarebbe anche desiderabile avere una durezza dell'immagine stampata.



IL DIRETTORE  
(D. A. Scatola)

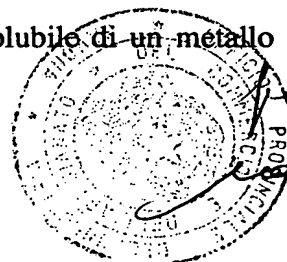
Nel caso di recettori per stampa a getto di inchiostro a più colori, lo strato ricevente l'inchiostro è spesso soggetto a stampa multipla, una per ciascun colore primario (giallo, magenta e ciano). Durante la prima o seconda stampa, la quantità di composti organici assorbiti nello strato possono essere parzialmente deassorbiti creando sulla superficie dell'immagine una concentrazione localizzata di composti organici che sono visibili come una goccia. Nel caso in cui un inchiostro giallo sia assorbito dallo strato recettore di inchiostro dopo che gli inchiostri magenta e ciano sono già stati assorbiti nello stesso punto, è possibile avere la formazione di gocce colorate in giallo in aree specifiche sulla superficie dello strato ricevente, cioè in aree che sono state saturate con gli inchiostri magenta e ciano e che non sono più in grado di opportunamente assorbire ulteriore inchiostro. Questo problema è comunemente noto come effetto post-stampa di trasudamento goccia.

La domanda di brevetto PCT No. 99-06.219 descrive una composizione utile per il trattamento superficiale di un substrato per stampa a getto di inchiostro comprendente un sale di un metallo divalente solubile in soluzione acquosa ad un pH compreso tra circa 7 e circa 9, comprendendo inoltre un agente di trasporto e un agente per imbozzinatura. Le stampe su tale recettore avrebbero migliore qualità di stampa.

La domanda di brevetto EP No. 928.841 descrive una combinazione inchiostro/recettore, in cui l'inchiostro comprende un mezzo acquoso, un colorante e un sale di acido alginico compreso nel gruppo comprendente sali di ioni monovalenti e sali di ammine organiche e in cui il recettore, preferibilmente di tipo tessile, trattato con uno specifico sale idrosolubile di un metallo

SV 99 A 000029

03 SET.1999



IL DIRETTORE

almeno bivalente, produce stampe di immagini colorate con caratteristiche di frangia migliorate e bordi più netti.

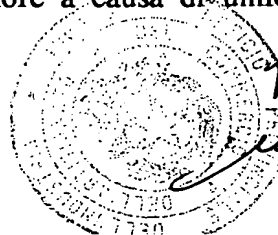
SV 99 A 000029

Il brevetto US 4.649.064 descrive un recettore ad asciugamento rapido adattato per inchiostri a base acquosa, per dispositivi come plotter, stampanti a getto di inchiostro, o simili, comprendente un supporto sul quale è steso uno strato idrofilo recettore di inchiostro, indurito in modo sufficiente a renderlo non-bloccante e resistente all'acqua, ed allo stesso tempo permettendo ad esso di assorbire rapidamente un inchiostro liquido a base acquosa. L'elemento è usato in combinazione con un inchiostro liquido a base acquosa che comprende una composizione resina/colorante dispersibile in acqua e induribile e lo strato ricevente dell'inchiostro contiene un agente induritore che indurisce la composizione resina/colorante rendendo perciò la stampa ad inchiostro resistente alla diffusione ed all'abrasione, e resistente all'acqua.

02 SET 1999

Il brevetto US 4.554.181 descrive un foglio recettore per getto di inchiostro con una seconda superficie che include una combinazione di un sale metallico polivalente idrosolubile ed un polimero cationico, detto polimero avente dei gruppi cationici che sono disponibili sulla superficie del recettore per interagire ionicamente con un colorante anionico per insolubilizzarlo. Si ottiene così una buona resistenza all'acqua.

La domanda di brevetto JP 59-096.988 descrive un recettore comprendente un supporto rivestito con uno strato contenente un pigmento, un legante e un sale idrosolubile di un metallo almeno bivalente come agente impermeabilizzante. Il pigmento è, per esempio, amido ossidato, lattice di polivinilacetato, e simili. La decolorazione o diffusione del colore a causa di umidità



IL DIRETTORE  
(Dr. A. Santolai)

*[Handwritten signature]*

viene prevenuta. Il sale idrosolubile del metallo rende il colore impermeabile senza alterarne la tonalità, e ne migliora la stabilità.

La domanda di brevetto JP 59-078.885 descrive un foglio recettore per getto di inchiostro con un grado di imbozzinatura di 20 secondi o meno, un pH superficiale compreso tra 5 e 10 e contenente almeno un alogenuro, solfato o nitrato di magnesio o calcio ad una copertura di 0,1-15 g/m<sup>2</sup>. Il foglio recettore ha una migliore resistenza all'acqua, ma non diminuisce la tonalità colore del colorante.

Il brevetto US 4.740.420 descrive un recettore per stampa a getto di inchiostro comprendente un supporto contenente, almeno nella sua porzione superficiale, un sale idrosolubile di un metallo con valenza compresa tra 2 e 4 e un composto organico cationico compreso nel gruppo di sali di alchilammine, sali di ammonio quaternari e poliammine per migliorare la resistenza all'acqua delle immagini stampate.

La domanda di brevetto EP 705.172 descrive un recettore per stampa a getto d'inchiostro comprendente un supporto sul quale è steso uno o più strati recettori per inchiostri acquosi, detto recettore essendo caratterizzato dal fatto che la stesa comprende almeno un sale trivalente di un metallo del gruppo IIIB della tavola periodica degli elementi per migliorare la resistenza all'acqua. Il metallo preferibilmente usato nel sale trivalente è lantanio.

Perciò, esiste la richiesta per un recettore d'inchiostro migliorato che abbia un minimo effetto post-stampa di trasudamento goccia dopo invecchiamento rapido, mantenendo ancora una buona lucentezza.

SV 99 A 000029

03 SET.1999



IL DIRETTORE  
(Dr. A. Scajola)

*Dr. A. Scajola*



## RIASSUNTO DELL'INVENZIONE

Il foglio recettore per getto d'inchiostro dell'invenzione ha un pH superficiale inferiore a 5,0 e comprende un supporto ed almeno uno strato ricevente contenente un legante scelto dal gruppo comprendente gelatina e derivati della gelatina, e almeno un sale di un metallo scelto dai gruppi IIA o IIB della tavola periodica degli elementi o complessi che comprendono detti sali metallici come additivi per migliorare l'effetto post-stampa di trasudamento della goccia di inchiostro in condizioni di invecchiamento accelerato, mantenendo ancora una buona lucentezza.

SV 99 A 0 0 0 0 0 2 9

## DESCRIZIONE DETTAGLIATA DELL'INVENZIONE

Un primo elemento essenziale del foglio recettore per getto d'inchiostro secondo la presente invenzione è l'uso di gelatina o di derivati della gelatina come componente legante dello/gli strato/i ricevente/i l'inchiostro.

03 SET.1999

Qualsiasi gelatina derivata da collagene animale può essere usata, ma è preferita la gelatina derivata da pelle di suino, o da pelle o ossa di bovino. Il tipo di gelatina non è particolarmente limitata, ma possono essere usate, singolarmente od in combinazione, gelatina trattata con calce, gelatina trattata con acidi, gelatina con gruppi amminici inattivati (come gelatina acetilata, gelatina ftaloilata, gelatina malenoilata, gelatina benzoilata, gelatina succinoilata, gelatina metilureata, gelatina fenilcarbammoilata, e gelatina carbossi-modificata) o derivati della gelatina (per esempio, i derivati della gelatina descritti nelle domande di brevetto JP 38-4854/1962, 39-5514/1964, 40-12237/1965, 42-26345/1967 e 2-13595/1990, nei brevetti US 2.525.753, 2.594.293, 2.614.928, 2.763.639, 3.118.766, 3.132.945, 3.186.846 e 3.312.553 e nel brevetto GB 861.414 e 103.189).



IL DIRETTORE  
(Dr. A. Scajola)

*Scajola*

Il legante di gelatina normalmente costituisce fino al 30-90% e preferibilmente fino al 50-80% in peso relativo al contenuto solido delle composizioni dello strato ricevente l'inchiostro. Preferibilmente, gli strati riceventi dell'inchiostro comprendono globalmente una quantità di legante compresa tra 1 e 20 g/m<sup>2</sup>, e più preferibilmente da 2 a 10 g/m<sup>2</sup>.

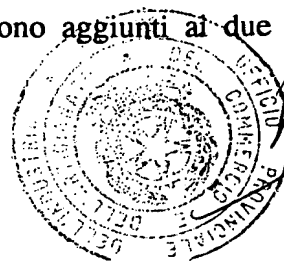
SV 99 A 0000029

Il secondo elemento essenziale secondo la presente invenzione è l'uso nello/gli strato/i recettore/i d'inchiostro di almeno un sale di un metallo scelto dai gruppi IIA o IIB della tavola periodica degli elementi o complessi che comprendono sali di un metallo scelto dai gruppi IIA o IIB della tavola periodica degli elementi come additivo per migliorare l'effetto post-stampa di trasudamento della goccia di inchiostro in condizioni di invecchiamento accelerato. I metalli bivalenti preferiti che possono essere usati nella presente invenzione includono magnesio, calcio, bario, e zinco. I sali più utili includono sali di acidi minerali e sali di acidi organici. I tipi preferiti di sali che possono essere usati includono nitrati, solfati, e cloruri. I sali metallici preferiti da usare nella presente invenzione sono magnesio solfato, magnesio nitrato, calcio solfato, calcio nitrato, zinco solfato, zinco nitrato e bario cloruro.

03 SET.1999

*RP*

La proporzione dei costituenti delle composizioni di stesa che formano lo strato ricevente l'inchiostro può essere ampiamente variata per soddisfare i requisiti dello specifico elemento in questione. Normalmente, gli strati recettori dell'inchiostro risultanti comprendono in totale una quantità di sali metallici nell'intervallo compreso tra 0,05 e 2,0 g/m<sup>2</sup>, preferibilmente tra 0,1 e 1,0 g/m<sup>2</sup>. Nel preparare il foglio recettore per getto d'inchiostro stendendo una pluralità di strati riceventi l'inchiostro, i sali metallici sono aggiunti ai due



IL DIRETTORE  
(Dr. A. Scattola)

*Scattola*

strati riceventi l'inchiostro più vicini al supporto in una quantità compresa tra 0,025 e 1,0 g/m<sup>2</sup> per ciascuno strato.

SV 99A000029

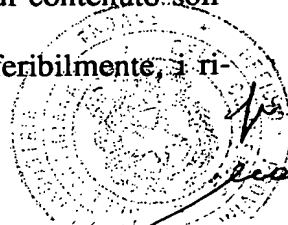
Gli strati recettori dell'inchiostro risultanti comprendono in totale un rapporto gelatina/sali metallici compreso nell'intervallo tra 2:1 e 200:1, preferibilmente da 5:1 a 50:1.

Lo/I strato/i ricevente/i l'inchiostro può anche contenere un agente per migliorare la lucentezza rappresentato da monosaccaridi e/o oligosaccaridi e/o polisaccaridi comprendenti una unità ricorrente comprendente cinque o sei atomi di carbonio. Detti saccaridi possono essere idrogenati o non-idrogenati. Le unità ricorrenti preferite includono, per esempio, glucosio, xilosio, mannosio, arabinosio, galattosio, sorbosio, fruttosio, fucosio, adonitolo, arbitolo, inositolo, xilitolo, dulcitol, iditol, lattitolo, mannitolo, sorbitolo, e simili. Il peso molecolare medio di detti saccaridi è compreso tra 1.000 e 500.000, preferibilmente tra 1.000 e 30.000.

03 SET.1999

Saccaridi idrogenati e non-idrogenati utili nella presente invenzione sono commercialmente disponibili, per esempio, sotto il nome commerciale di *POLYSORB™* o *GLUCIDEX™*, dalla Roquette, Lille, Francia. La preparazione dei saccaridi idrogenati o non-idrogenati normalmente parte da prodotti naturali (come amido, agar, gomma adragante, resina xantorrea, gomma di guam, e simili) per mezzo di processi enzimatici (per ridurre il peso molecolare medio) e di processi riducenti (per saturare la molecola, in caso di saccaridi idrogenati).

I suddetti agenti per migliorare la lucentezza normalmente costituiscono fino al 30% in peso, e preferibilmente fino al 20% in peso sul contenuto solido delle composizioni dello strato ricevente l'inchiostro. Preferibilmente, i ri-



DIRETTORE  
P. A. S. 1999

Enam

UFFICIO PROVINCIALE DELL'INDUSTRIA  
E DELL'ARTIGIANATO  
F. A. T. C. N. A.

sultanti strati riceventi l'inchiostro comprendono in totale una quantità di agente per migliorare la lucentezza compresa tra 0,1 e 5 g/m<sup>2</sup>, preferibilmente tra 0,5 e 3 g/m<sup>2</sup>.

SV 99 A 000029

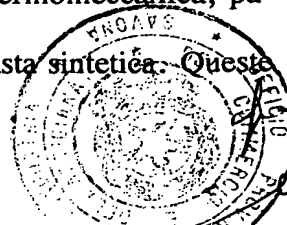
Il supporto utilizzato nel foglio recettore per getto d'inchiostro dell'invenzione include qualsiasi supporto convenzionale per foglio recettore per getto d'inchiostro. A seconda della utilizzazione finale del foglio recettore per getto d'inchiostro, può essere usato un supporto opaco o trasparente. Esempi utili di supporti trasparenti includono pellicole di resine poliestere, resine di acetato di cellulosa, resine acriliche, resine policarbonato, resine polivinilcloruro, resine polivinilacetale, resine polietere, resine polisolfonammidiche, resine poliammidiche, resine poliimmidiche, cellofan o celluloidi e lastre di vetro. Lo spessore del supporto trasparente è preferibilmente compreso tra 10 e 200 micrometri. Esempi utili di supporti opachi includono carta, carta rivestita, carta sintetica, carta resinata, e pellicole opache contenenti pigmenti, ma la carta sintetica, la carta resinata o varie pellicole sono preferibili per lucentezza e levigatezza, e la carta resinata o la pellicola poliestere sono preferibili per tattilità e lussuosità.



03 SET. 1999

*Handwritten signature*

La carta di base costituente la carta resinata utile nell'invenzione non è particolarmente limitata, e qualsiasi carta può essere usata, ma è preferita una carta levigata usata come supporto fotografico convenzionale. La pasta utilizzata, singolarmente o in miscela, per la preparazione della carta di base è costituita da pasta naturale, pasta di riproduzione, pasta chimica come pasta "kraft" di legno duro imbianchita, pasta "kraft" di legno dolce imbianchita, paste ad alta resa come pasta meccanica di legno o pasta termomeccanica, pasta riciclata, e pasta non-legnosa come pasta di cotone o pasta sintetica. Queste



IL DIRETTORE  
(Dr. A. Scafola)

*Handwritten signature*

carte di base possono contenere additivi normalmente impiegati nella fabbricazione di carta come agenti per imbozzinatura, leganti, agenti fissanti, agenti per migliorare la flessibilità, agenti cationici, agenti per migliorare la rigidità della carta, agenti rinforzanti, agenti riempienti, agenti antistatici, agenti fluorescenti, o coloranti. Un agente per imbozzinatura superficiale, un agente di rinforzo superficiale, un agente fluorescente, un agente antistatico e un agente ancorante possono essere stesi sulla superficie del materiale.

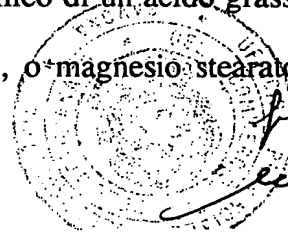
SV 99 A 000029

Lo spessore della carta di base non è particolarmente limitante, ma è preferibilmente compreso tra 10 e 200 micrometri. E' preferibile usare una carta di base con una superficie levigata, che viene ottenuta applicando una pressione alla carta o per calandratura durante o dopo il processo di produzione della carta. Il peso della carta di base è preferibilmente compreso tra 30 e 250 g/m<sup>2</sup>. La resina utilizzata per la realizzazione della carta resinata è preferibilmente una resina poliolefinica o una resina in grado di essere indurita per mezzo di una irradiazione elettronica. La resina poliolefinica include un omopolimero olefinico come polietilene a bassa densità, polietilene ad alta densità, polipropilene o polipentene, un copolimero olefinico come un copolimero etilene-propilene o loro miscele, ciascuno con varie densità o indice di viscosità al rammollimento (indice di rammollimento). Queste resine possono essere usate singolarmente o in combinazione.

La resina usata per preparare la carta resinata contiene preferibilmente vari additivi, per esempio, pigmenti bianchi come ossido di titanio, ossido di zinco, talco o carbonato di calcio, un'amide di acido grasso come amide dell'acido stearico o dell'acido arachidico, un sale metallico di un acido grasso come zinco stearato, calcio stearato, alluminio stearato, o magnesio stearato,

03 SET.1999

*Handwritten signature*



IL DIRETTORE  
(Dr. A. Scatola)

*Handwritten signature*

un antiossidante come *Irganox*<sup>TM</sup>1010 or *Irganox*<sup>TM</sup>1076, coloranti o pigmenti<sup>S A V O N A</sup>  
blu come blu cobalto, ultramarina, o blu ftalocianuro, coloranti o pigmenti  
magenta come violetto cobalto, violetto solido o violetto manganese, un agente  
sbiancante e un assorbitore UV. Questi additivi possono essere opportunamente  
usati in combinazione.

SV 99 A 0000029

La carta resinata, che è il supporto preferibilmente usato nella presente  
invenzione, è fabbricata per mezzo del cosiddetto metodo ad estrusione, co-  
lando una resina termofusa (per esempio, una poliolefina fusa) sulla carta in  
movimento, per cui entrambe le superfici della carta sono coperte con la resi-  
na. Quando la carta è coperta con una resina capace di essere indurita con un  
fascio di radiazioni elettroniche, la resina viene stesa con un apparecchio di  
stesa convenzionale, come un apparecchio di stesa a rotocalco o a lama e  
quindi è irradiata con un fascio di elettroni per indurire la resina stesa. Prima  
che la carta venga stesa con una resina, la superficie della carta viene preferi-  
bilmente soggetta ad un trattamento di attivazione come un trattamento corona  
o un trattamento a fiamma. La superficie del supporto dalla parte dello strato  
ricevente l'inchiostro è lucida od opaca a seconda del suo utilizzo, ma la su-  
perficie lucida è preferibile. La parte posteriore del supporto non viene neces-  
sariamente ricoperta di resina, ma ciò viene preferibilmente fatto per prevenire  
fenomeni di incurvamento. La superficie posteriore del supporto normalmente  
non è lucida, ma questa o entrambe le superfici sono occasionalmente soggette  
ad un trattamento di attivazione come il trattamento corona o il trattamento a  
fiamma. Lo spessore della carta resinata non è particolarmente limitante, ma è  
ordinariamente compreso tra 5 e 50 micrometri.

03 SET 1999



IL DIRETTORE  
(Dr. A. Scajola)



Un sottostrato (anche detto "primer") può essere utilizzato per migliorare l'adesione tra il supporto e lo strato/i ricevente/i l'inchiostro. I sottostrati utili a questo scopo sono ampiamente noti in fotografia e includono, per esempio, polimeri di vinilidene cloruro come terpolimeri di vinilidene cloruro/acrilonitrile/acido acrilico o terpolimeri di vinilidene cloruro/metilacrilato/acido itaconico, gelatina, derivati della gelatina, caseina, derivati della caseina.

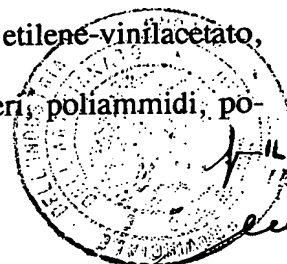
SV 99 A 0000029

In aggiunta ai suddetti costituenti, lo strato/i ricevente/i l'inchiostro può comprendere svariati additivi dispersi in esso. Additivi utili sono rappresentati da agenti riempienti, tensioattivi, mordenzanti, agenti mattanti, induritori, plastificanti, e simili.

03 SET.1999

Particelle organiche ed inorganiche possono essere usate come agenti riempienti. Esempi utili di agenti riempienti sono rappresentati da silice (silice colloidale), allumina o allumina idrata (alluminazolo, allumina colloidale, ossido di alluminio cationico o suo idrato, e pseudo-boemite), silice colloidale cationica trattata superficialmente, alluminio silicato, magnesio silicato, magnesio carbonato, biossido di titanio, ossido di zinco, calcio carbonato, caolino, talco, argilla, zinco carbonato, satin bianco, terra di diatomea, silice amorfa sintetica, idrossido di alluminio, litopone, zeolite, idrossido di magnesio e mica sintetica. Tra questi pigmenti inorganici, i preferiti sono pigmenti inorganici porosi, come silice sintetica porosa, calcio carbonato poroso e allumina porosa.

Utili esempi di riempienti organici sono rappresentati da polistirene, polimetacrilato, polimetilmetacrilato, elastomeri, copolimeri etilene-vinilacetato, poliesteri, copolimeri di poliestere, poliacrilati, polivinileteri, poliammidi, po-



IL DIRETTORE  
(Dr. A. Scapola)

S A V O N A

liolefine, polisiliconi, resine guanaminiche, politetrafluoroetilene, gomme elastomeriche stirene-butadiene (SBR), resine ureidiche, resine urea-formalina. Tali riempienti organici possono essere usati in combinazione e/o al posto dei suddetti riempienti inorganici.

SV 99 A 000029

I suddetti riempienti sono aggiunti allo/i strato/i ricevente/i l'inchiostro in quantità comprese tra 0,1 e 5 g/m<sup>2</sup>, preferibilmente tra 0,2 e 3 g/m<sup>2</sup>, e più preferibilmente tra 0,3 e 1 g/m<sup>2</sup>.

Esempi preferiti di tensioattivi includono tensioattivi anionici, tensioattivi anfiprotici, tensioattivi cationici e tensioattivi non-ionici.

Esempi di tensioattivi anionici includono alchilsolfocarbossilati,  $\alpha$ -olefine solfonate, poliossietileni alchil eteri acetati, N-acilamminoacidi e loro sali, sali di N-acilmetiltaurina, alchilsolfati, poliossialchileteri solfati, poliossialchileteri fosfati, sapone di colofonia, olio castoreo solfato, alcol laurilico solfato, alchilfenoli fosfati, alchil fosfati, alchilallil solfonati, dietilsolfosuccinato, dietilesilsolfosuccinato, e diottilsolfosuccinato.

Esempi di tensioattivi cationici includono derivati della 2-vinilpiridina e derivati della poli-4-vinilpiridina.

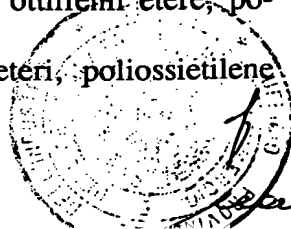
Esempi di tensioattivi anfiprotici includono betaina lauril dimetil amminoacetica, betaina 2-alchil-N-carbossimetil-N-idrossietil imidazolinio, betaina propildimetilammino acetica, poliottil poliamminoetil glicina, e derivati della imidazolina.

Esempi di tensioattivi non ionici includono tensioattivi non-ionici fluorurati e idrocarburici. Esempi di tensioattivi non-ionici idrocarburici includono eteri, come poliossietilene nonilfenil etere, poliossietilene ottilfenil etere, poliossietilene dodecilfenil etere, poliossietilene alchilallil eteri, poliossietilene



03 SET 1999

*Handwritten signature or initials.*



IL DIRETTORE  
(Dr. A. Scialoja)

*Handwritten signature.*

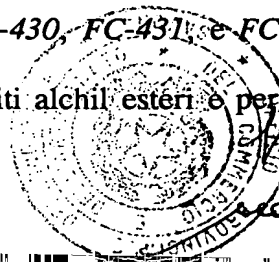


oleil eteri, poliossietilene lauril eteri, poliossietilene alchil eteri, poliossialchilene alchil eteri; esteri, come poliossietilene oleato, poliossietilene distearato, sorbitano laurato, sorbitano monostearato, sorbitano monooleato, sorbitano sesquioleato, poliossietilene monooleato, e poliossietilene stearato; e tensioattivi glicolici. Esempi specifici di tensioattivi non-ionici includono ottilfenossi polietossi etanoli, come *Triton™ X-100*, *X-114*, e *X-405*, distribuiti da Union Carbide Co., Danbury, Conn.; dioli acetilenici come 2,4,7,9-tetrametil-5-decil-4,7-diolo e simili, come *Surfynol™ GA* e *Surfynol™ CT-136*, distribuiti da Air Products & Chemicals Co., Allentown, Pa.; trimetil nonilpolietilene-glicol eteri, come *Tergitol™ TMN-10* (contenente 10 unità ossietileniche, con formula presunta  $C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_5H$ ), distribuito da Union Carbide Co., Danbury, Conn.; esteri non-ionici di ossido di etilene, come *Merpel™ SH* (con formula presunta  $CH_3(CH_2)_{12}(OC_2H_4)_8OH$ ), distribuito da E. I. Du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del.; esteri non-ionici di ossido di etilene e ossido di propilene, come *Merpel™ LFH* (con formula presunta  $CH_3(CH_2)_n(OC_2H_4)_8(OC_3H_6)_8OH$ , dove  $n$  è un numero intero da 12 a 16), distribuito da E. I. Du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del. e simili, nonché miscele di essi. Esempi non limitanti di tensioattivi non ionici fluorurati includono polietossi alcoli perfluorurati lineari (p.e., *Zonyl™ FSN*, *Zonyl™ FSN-100*, *Zonyl™ FSN-300*, *Zonyl™ FSO*, e *Zonyl™ FSO-100* distribuiti da DuPont Specialty Chemicals, Wilmington, Del.), etanoli poliossietilenici alchilfluorurati (p.e., *Fluorad™ FC-170C* distribuito da 3M, St. Paul, Minn.), alcossilati alchil fluorurati (p.e., *Fluorad™ FC-171* distribuito da 3M, St. Paul, Minn.), esteri alchilfluorurati (p.e., *Fluorad™ FC-430*, *FC-431* e *FC-740* distribuito da 3M, St. Paul, Minn.) e fluoro-sostituiti alchil esteri e per

SV 99 A 000029

03 SET.1999

*Handwritten signature*



IL DIRETTORE  
(Dr. A. Scatola)  
*Handwritten signature*

fluoroalchil carbossilati (per esempio, la serie *F-tergent* prodotta da Neos Co., Ltd., la serie *Lodyne* prodotta da Ciba-Geigy, la serie *Monflor* prodotta da ICI, la serie *Surfluon* prodotta da Asahi Glass Co., Ltd., e la serie *Unidyne* prodotta da Daikin Industries, Ltd.). I tensioattivi non-ionici fluorurati preferiti includono *Zonyl™ FSO*, *Fluorad™ FC-170C*, e *Fluorad™ FC-171*.

SV 99 A 000029

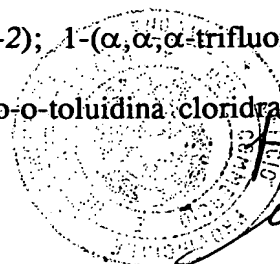
I suddetti tensioattivi sono aggiunti agli strati ricevanti l'inchiostro in quantità da 0,01 a 1,00 g/m<sup>2</sup>, preferibilmente da 0,05 a 0,50 g/m<sup>2</sup>.

Nello strato ricevente l'inchiostro della presente invenzione possono essere incorporati dei mordenzanti. Tali mordenzanti sono rappresentati da composti cationici, monomeri o polimeri, in grado di complessare i coloranti usati nelle composizioni degli inchiostri. Esempi utili di tali mordenzanti includono copolimeri a blocchi di ammonio quaternario, come *Mirapol A-15* e *Mirapol WT* distribuiti da Miranol Inc., Dayton, N.J., preparati come descritto nel brevetto US 4.157.388, *Mirapol AZ-1* distribuito da Miranol Inc., preparato come descritto nel brevetto US 4.719.282, *Mirapol AD-1* distribuito da Miranol Inc., preparato come descritto nel brevetto US 4.157.388, *Mirapol 9*, *Mirapol 95*, e *Mirapol 175* distribuiti da Miranol Inc., preparato come descritto nel brevetto US 4.719.282, e similari. Altri mordenzanti adatti comprendono diammino alcani, sali ammonici quaternari (come i sali ammonici quaternari di polivinilbenzile descritti nel brevetto US 4.794.067), e lattici quaternari di copolimeri acrilici.

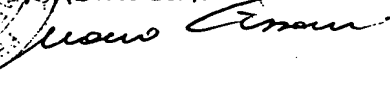
03 SET. 1999



Altri mordenzanti adatti sono composti fluorurati, come tetraammonio fluoruro idrato, 2,2,2-trifluoroetilammina cloridrato (*Aldrich #18,038-6*); 2,2,2-trifluoroetil-toluene solfonato (*Aldrich #17,782-2*); 1-( $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluoro-m-tolil) piperazina cloridrato, 4-bromo- $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluoro-o-toluidina cloridrato,



IL DIRETTORE  
(Dr. A. Scajola)



difluorofenilidrazina cloridrato, 4-fluorobenzilammina cloridrato, 4-fluoro-  
 $\alpha,\alpha$ -dimetilfenetilammina cloridrato, 2-fluoroetilammina cloridrato, 2-fluoro-  
1-metil piridinio-toluene solfonato, 4-fluorofenetilammina cloridrato, fluorofe-  
nilidrazina cloridrato, 1-(2-fluorofenil) piperazina monocloridrato, 1-fluoro pi-  
ridinio trifluorometano solfonato.

SV 99 A 000029

Ulteriori mordenzanti sono composti monoammonici come descritti,  
per esempio, nel brevetto US 5.320.902, che includono (A) tetradecil ammo-  
nio bromuro (*Fluka* 87582), tetradodecil ammonio bromuro (*Fluka* 87249),  
tetraesadecil ammonio bromuro (*Fluka* 87298), tetraottadecil ammonio bromu-  
ro (*Aldrich* 35,873-8), e similari; (B) 2-coco trimetil ammonio cloruro  
(*Arquad* C-33, C-33W, C-50 prodotti da Akzo Chemie), palmitil trimetil am-  
monio cloruro (*Adogen* 444 prodotto da Sherex Chemicals), miristil trimetil  
ammonio bromuro (*Cetrimide BP Triple Crown America*), benzil tetradecil  
dimetil ammonio cloruro (*Arquad* DM 14B-90 prodotto da Akzo Chemie), di-  
decil dimetil ammonio bromuro (*Aldrich* 29,801-8), dicetil dimetil ammonio  
cloruro (*Adogen* 432CG, Sherex Chemicals), distearil dimetil ammonio metil  
solfato (*Varisoft* 137, 190-100P prodotto da Sherex Chemicals, *Arosurf* TA-  
100 prodotto da Sherex Chemicals), dimetil ammonio metil solfato di estere  
isopropile con acidi grassi (*Rewoquat* CR 3099 prodotto da Rewo Quimica,  
*Loraquat* CR 3099 prodotto da Dutton e Reinisch), sego dimetil trimetil pro-  
pilene diammonio cloruro (*Tomah* Q-D-T prodotto da Tomah), e N-cetil, N-  
etil morfolinio etosolfato (G-263 prodotto da ICI Americas).

03 SET.1999

*Handwritten signature*

Mordenzanti aggiuntivi sono composti fosfonio, come, per esempio,  
quelli descritti nel brevetto US 5.766.809, che includono bromometil trifenil  
fosfonio bromuro (*Aldrich* 26,915-8), 3-idrossi-2-metil propil trifenil fosfonio



IL DIRETTORE  
(Dr. A. Scatola)

*Handwritten signature*

bromuro (*Aldrich 32,507-4*), 2-tetrafenil fosfonio bromuro (*Aldrich 21,878-2*), tetrafenil fosfonio cloruro (*Aldrich 21879-0*), esadecil tributil fosfonio bromuro (*Aldrich 27,620-0*), e stearyl tributil fosfonio bromuro (*Aldrich 29,303-2*).

Esempi aggiuntivi di mordenzanti includono quelli descritti nei brevetti US 5.760.809, 5.457.486, 5.314.747, 5.320.902, e 5.441.795.

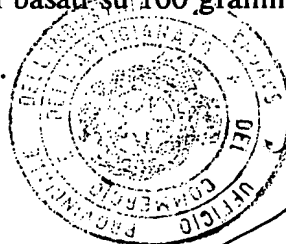
SV 99 A 0000029

Lo strato ricevente l'inchiostro può essere indurito con un induritore per migliorare la resistenza all'acqua o la riproduzione del punto. Esempi di induritore includono composti aldeidici come formaldeide e glutaraldeide, composti chetonici come diacetile e cloropentandione, bis(2-cloroetilurea), 2-idrossi-4,6-dicloro-1,3,5-triazina, composti contenenti alogeno reattivo descritti nel brevetto US 3.288.775, composti di carbamoil piridinio in cui l'anello piridinico contiene un gruppo solfato o alchilsolfato descritti nei brevetti US 4.063.952 e 5.529.892, divinilsolfoni, composti contenenti olefine reattive descritti nel brevetto US 3.635.718, composti derivati dal N-metilolo descritti nel brevetto US 2.732.316, isocianati descritti nel brevetto US 3.103.437, derivati dell'aziridina descritti nei brevetti US 3.017.280 e 2.983.611, carbodiimmidi descritti nel brevetto US 3.100.704, composti epossidici descritti nel brevetto US 3.091.537, alogenocarbossilaldeidi come l'acido mucoclorico, derivativi del diossano come il diidrossi diossano, e induritori inorganici come l'allume di cromo, l'allume di potassa e lo zirconio solfato. Questi induritori possono essere usati singolarmente o in combinazione. La quantità di induritore aggiunta è preferibilmente nell'intervallo da 0,01 a 10 grammi, e più preferibilmente da 0,1 a 5 grammi basati su 100 grammi del legante contenuto nello strato ricevente l'inchiostro.



03 SET. 1999

*Handwritten signature or initials.*



RELAZIONE  
(DELLA SOTTO)

*Handwritten signature.*

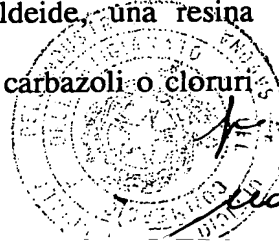
*Handwritten signature.*

Lo strato ricevente l'inchiostro può contenere un agente mattante in quantità da 0,005 a 0,3 g/m<sup>2</sup> per prevenire difetti di adesione come l'appiccicamento. Gli agenti mattanti possono essere definiti come delle particelle di materiale organico o inorganico in grado di essere disperse, in modo disomogeneo, in un colloide idrofilo organico. Gli agenti mattanti inorganici includono ossidi come ossido di silicio, ossido di titanio, ossido di magnesio e ossido di alluminio, sali di metalli alcalino-terrosi come bario solfato, calcio carbonato, e magnesio solfato, particelle non-fotosensibili di alogenuro d'argento come cloruro di argento e bromuro di argento (ciascuno dei quali può contenere tracce di iodio), e particelle di vetro. Oltre a questi composti, possono essere usati gli agenti mattanti inorganici descritti nel brevetto DE 2.529.321, nei brevetti GB 760.775 e 1.260.772 e nei brevetti US 1.201.905, 2.192.241, 3.053.662, 3.062.649, 3.257.296, 3.322.555, 3.353.958, 3.370.951, 3.411.907, 3.437.484, 3.523.022, 3.615.554, 3.635.714, 3.769.020, 4.021.245 e 4.029.504. Gli agenti mattanti organici includono amido, esteri di cellulosa come cellulosa acetato propionato, eteri di cellulosa come etilcellulosa, e resine sintetiche. Le resine sintetiche sono polimeri insolubili o scarsamente solubili in acqua che includono un polimero di alchil(met)acrilato, alcossialchil(met)acrilato, glicidil(met)acrilato, (met)acrilammide, estere vinilico come vinil acetato e acrilonitrile, olefina come etilene o stirene e un copolimero dei suddetti monomeri con altri monomeri come acido acrilico, acido metacrilico, acido dicarbossilico  $\alpha,\beta$ -insaturo, idrossialchil(met)acrilato, solfoalchil(met)acrilato e acido stirensolfonico. Inoltre, possono essere usate una resina benzoguanamina-formaldeide, una resina epossidica, nylon, policarbonati, resine fenoliche, polivinil carbazoli o cloruri

SV 99 A 0 0 0 0 2 9

03 SET.1999

130



di polivinilidene. Oltre a quelli citati sopra vengono usati agenti mattanti organici descritti nel brevetto GB 1.055.713, nei brevetti US 1.939.213, 2.221.873, 2.268.662, 2.322.037, 2.376.005, 2.391.181, 2.701.245, 2.992.101, 3.079.257, 3.262.782, 3.443.946, 3.516.832, 3.539.344.554, 3.591.379, 3.754.924 e 3.767.448, e nei brevetti JP 49-106821/1974 e 57-14835/1982. Questi agenti mattanti possono essere usati da soli o in combinazione.

SV 99 A 000029

Lo strato ricevente l'inchiostro della presente invenzione può anche comprendere un plasticizzante come glicole etilenico, glicole dietilenico, glicole propilenico, glicole polietilenico, glicerolo monometiltere, glicerolo monocloroidrina, etilene carbonato, propilene carbonato, anidride tetracloroftalica, anidride tetrabromoftalica, urea fosfato, trifenilfosfato, glicerolo monostearato, glicole propilenico monostearato, tetrametilen solfone, N-metil-2-pirrolidone, N-vinil-2-pirrolidone, e lattici polimerici con un basso valore di Tg come polietilacrilato, polimetilacrilato, ecc.

03 SET.1999

*Bo*

Lo strato ricevente l'inchiostro può comprendere biocidi. Esempi di adatti biocidi includono (A) biocidi non ionici come 2-bromo-4'-idrossiacetofenone (*Busan 90* prodotto da Buckman Laboratories); 3,5-dimetil tetraidro-2H-1,3,5-tiadiazina-2-tione (*Slime-Trol RX-28* prodotto da Betz Paper Chem Inc.); una miscela non ionica di 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-one, 75% in peso e 2-metil-4-isotiazolin-3-one, 25% in peso (disponibile come *Amerstat 250* dalla Drew Industrial Division; *Nalcon 7647* dalla Nalco Chemical Company; e *Kathon LX* dalla Rohm and Haas Company); e similari, così come loro miscele; (B) biocidi anionici come potassio N-idrossimetil-N-metil-ditio-carbammato (disponibile come *Busan 40* dalla Buckman Laboratories Inc.);



DIRETTORE  
(Dr. A. Scajola)

una miscela anionica di metilene bis-tiocianato, 33% in peso, sodio dimetil-ditiocarbammato, 33% in peso, e sodio etilene bisditiocarbammato, 33% in peso, (disponibile come *Amerstat 282* dalla Drew Industrial Division; *AMA-131* dalla Vinings Chemical Company); sodio diclorofene (*G-4-40* prodotto dalla Givaudan Corporation); e similari, così come loro miscele; (C) biocidi cationici come poli(ossietilene (dimetilammino)etilene (dimetilammino) etilene dicloruro) (*Busan 77* prodotto dalla Buckman Laboratories Inc.); una miscela cationica di bis(triclorometil) solfone e cloruro di ammonio quaternario (disponibile come *Slime-Trol RX-36 DPB865* dalla Betz Paper Chem. Inc.); e similari, così come loro miscele. Il biocida può essere presente in qualsiasi quantità efficace; normalmente, il biocida è presente in quantità comprese tra 0,1 e 3 per cento in peso relativo alla composizione di stesa, benché la quantità possa anche essere al di fuori del suddetto intervallo.

SV 99 A 000029

03 SET.1999

RP

Lo strato ricevente l'inchiostro dell'invenzione può inoltre contenere svariati additivi convenzionali come coloranti, pigmenti colorati, agenti disperdenti per i pigmenti, lubrificanti, agenti permeanti, agenti fissanti per i coloranti dell'inchiostro, assorbenti UV, antiossidanti, agenti disperdenti, agenti antischiuma, agenti livellanti, agenti per migliorare la fluibilità, agenti antisettici, agenti brillantanti, agenti stabilizzanti e/o promotori della viscosità, agenti per aggiustare il pH, agenti anti-peronospera, agenti per prevenire la formazione di funghi, agenti impermeabilizzanti, agenti per migliorare la rigidità della carta e agenti antistatici.

I vari additivi suddetti possono essere aggiunti ordinariamente in quantità dallo 0 al 10% in peso del contenuto solido della composizione dello strato recettore di inchiostro.



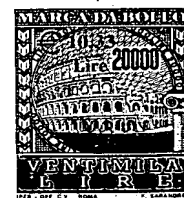
DIRETTORE  
(Dr. A. Scatola)

Emman

Qualsiasi metodo convenzionale può essere usato per la stesa della soluzione di stesa dello strato ricevente l'inchiostro (per esempio, il metodo a cortina, il metodo ad estrusione, il metodo a lama d'aria, il metodo a slitta, il metodo a rullo, il metodo a rullo inverso, il metodo ad estrusione solvente, i processi di stesa ad immersione e il metodo di stesa a barra).

SV 99 A 000029

Lo strato ricevente l'inchiostro della presente invenzione è preferibilmente steso su una faccia del supporto come una pluralità di almeno due strati distinti, stesi da differenti soluzioni di stesa. Più preferibilmente, lo strato ricevente l'inchiostro della presente invenzione è steso su una faccia del supporto come una pluralità di tre strati distinti, stesi da differenti soluzioni di stesa. Nel preparare un foglio recettore per getto di inchiostro secondo la presente invenzione stendendo due o più strati riceventi l'inchiostro su un supporto, è possibile preparare un foglio recettore per l'inchiostro con proprietà eccellenti, specialmente per quanto riguarda la lucentezza e l'effetto post-stampa di trasudamento della goccia di inchiostro in condizioni di invecchiamento accelerato.



03 SFT.1999

*Handwritten signature or initials.*

Il recettore per getto di inchiostro dell'invenzione ha un pH superficiale inferiore a 5,0, preferibilmente nell'intervallo tra 3,5 e 4,5. A valori di pH superficiali inferiori a 5 può essere notata una buona lucentezza, definita come la quantità di luce riflessa misurata ad un angolo predeterminato (normalmente a 20°, 60°, o 85°) relativamente alla direzione della luce incidente ed espressa in percentuale.

L'invenzione verrà ora descritta in dettaglio con riferimento a specifiche realizzazioni. Gli esempi seguenti sono da considerarsi illustrativi, e l'invenzione non è limitata ai materiali, alle condizioni o ai parametri di pro-



IL DIRETTORE  
(Dr. A. Scajola)

*Handwritten signature.*



cesso indicati in queste realizzazioni. Tutte le indicazioni di parti o percentuali sono da intendersi in peso, a meno di indicazioni contrarie.

### ESEMPI

#### Esempio 1

SV 99 A 0 0 0 0 2 9

#### Campione 1 (Riferimento)

Un recettore per getto d'inchiostro venne preparato usando un supporto comprendente una carta di base con un peso di  $170 \text{ g/m}^2$ , sulla superficie di entrambe le facce della quale venne steso uno strato di resina costituito da polietilene a bassa densità del peso di  $25 \text{ g/m}^2$ . Un sottostrato di gelatina venne steso sulla faccia anteriore e uno strato anti-curvatura a base di gelatina venne steso sulla faccia posteriore.

03 SET.1999

Tre soluzioni di stesa furono preparate usando i componenti indicati di seguito dissolti in acqua. Le soluzioni vennero portate a pH 4 usando acido solforico prima della loro stesa contemporanea sulla faccia anteriore del suddetto supporto con un sistema ad estrusione a 10,6 metri al minuto.

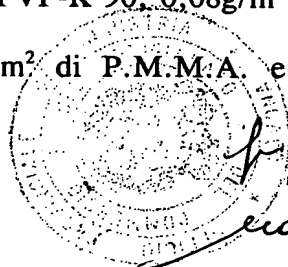
RD

La stesa risultante venne essiccata dando luogo ad un recettore multi-strato per getto d'inchiostro con la seguente composizione:

Primo strato :  $2,89 \text{ g/m}^2$  di gelatina;  $0,47 \text{ g/m}^2$  di Glucidex-19 un polisaccaride disponibile da Roquette, e  $0,06 \text{ g/m}^2$  di Triton X 100;

Secondo strato :  $2,74 \text{ g/m}^2$  di gelatina;  $1,58 \text{ g/m}^2$  di PVP-K 90,  $0,44 \text{ g/m}^2$  di Glucidex-19,  $0,06 \text{ g/m}^2$  di Triton X 100, e  $0,08 \text{ g/m}^2$  di fini particelle di ossido di alluminio;

Terzo strato :  $0,47 \text{ g/m}^2$  di gelatina,  $0,23 \text{ g/m}^2$  di PVP-K 90,  $0,08 \text{ g/m}^2$  di Glucidex-19,  $0,07 \text{ g/m}^2$  di Zonyl FSN 100,  $0,06 \text{ g/m}^2$  di P.M.M.A. e  $0,04 \text{ g/m}^2$  di agente indurente H-1.



DIRETTORE  
(Dr. A. Scajola)

Scajola

UFFICIO REGIONALE DELL'AMBITO  
DEL COMITATO REGIONALE  
A V D B I

#### Campione 2 (Invenzione)

La procedura del campione 1 venne ripetuta con gli stessi ingredienti, con l'eccezione che furono aggiunti  $0,075 \text{ g/m}^2$  di  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (corrispondenti a  $0,32 \text{ millimole/m}^2$  di Calcio<sup>++</sup>) sia al primo che al secondo strato.

SV 99 A 000029

#### Campione 3 (Invenzione)

La procedura del campione 1 venne ripetuta con gli stessi ingredienti, con l'eccezione che furono aggiunti  $0,150 \text{ g/m}^2$  di  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (corrispondenti a  $0,64 \text{ millimole/m}^2$  di Calcio<sup>++</sup>) sia al primo che al secondo strato.

#### Campione 4 (Invenzione)

La procedura del campione 1 venne ripetuta con gli stessi ingredienti, con l'eccezione che furono aggiunti  $0,300 \text{ g/m}^2$  di  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (corrispondenti a  $1,28 \text{ millimole/m}^2$  di Calcio<sup>++</sup>) sia al primo che al secondo strato.

03 SET.1999

*Handwritten signature*

#### Campione 5 (Riferimento)

La procedura del campione 1 venne ripetuta con gli stessi ingredienti, con l'eccezione che venne usato acido nitrico al posto di acido solforico per portare le soluzioni di stesa a pH 4.

#### Campione 6 (Invenzione)

La procedura del campione 5 venne ripetuta con gli stessi ingredienti, con l'eccezione che furono aggiunti  $0,150 \text{ g/m}^2$  di  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (corrispondenti a  $0,64 \text{ millimole/m}^2$  di Calcio<sup>++</sup>) sia al primo che al secondo strato.



IL DIRETTORE  
(Dr. A. Scioia)

*Handwritten signature*

LA DIREZIONE GENERALE  
DEL COMITATO E DELL'APPLICAZIONE  
A V D B L

#### Campione 7 (Invenzione)

La procedura del campione 5 venne ripetuta con gli stessi ingredienti, con l'eccezione che furono aggiunti  $0,300 \text{ g/m}^2$  di  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (corrispondenti a  $1,28 \text{ millimole/m}^2$  di Calcio<sup>++</sup>) sia al primo che al secondo strato.

SV 99 A 000029

#### Campione 8 (Invenzione)

La procedura del campione 5 venne ripetuta con gli stessi ingredienti, con l'eccezione che furono aggiunti  $0,162 \text{ g/m}^2$  di  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (corrispondenti a  $0,66 \text{ millimole/m}^2$  di Magnesio<sup>++</sup>) sia al primo che al secondo strato.

#### Campione 9 (Invenzione)

La procedura del campione 5 venne ripetuta con gli stessi ingredienti, con l'eccezione che furono aggiunti  $0,187 \text{ g/m}^2$  di  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (corrispondenti a  $0,65 \text{ millimole/m}^2$  di Zinco<sup>++</sup>) sia al primo che al secondo strato.

03 SET.1999

#### Campione 10 (Invenzione)

La procedura del campione 5 venne ripetuta con gli stessi ingredienti, con l'eccezione che furono aggiunti  $0,159 \text{ g/m}^2$  di  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (corrispondenti a  $0,65 \text{ millimole/m}^2$  di Bario<sup>++</sup>) sia al primo che al secondo strato.



#### Campione 11 (Confronto)

La procedura del campione 5 venne ripetuta con gli stessi ingredienti, con l'eccezione che furono aggiunti  $0,162 \text{ g/m}^2$  di  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (corrispondenti a  $0,65 \text{ millimole/m}^2$  di Lantanio<sup>+++</sup>) sia al primo che al secondo strato.



IL DIRETTORE  
(Dr. A. Scatola)



ANALISI DI PROVA  
E  
RISULTATI  
E  
RISULTATI

### Campione 12 (Confronto)

La procedura del campione 7 venne ripetuta con gli stessi ingredienti, con l'eccezione che la soluzione venne portata a pH 5,0 con acido nitrico.

### Campione 13 (Confronto)

SV 99 A 000029

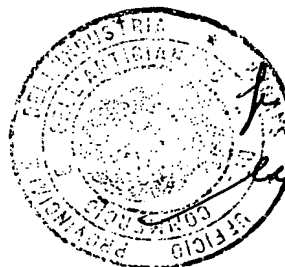
La procedura del campione 7 venne ripetuta con gli stessi ingredienti, con l'eccezione che la soluzione venne portata a pH 5,5 con acido nitrico.

Un'immagine campione per valutazione venne stampata sui campioni da 1 a 13 usando una stampante colore a getto d'inchiostro Stylus Photo 700 (prodotta da Epson). La densità di nero venne generata usando un colorante e l'inchiostro venne uniformemente spruzzato alla massima capacità di getto della stampante. I campioni stampati così ottenuti furono sottoposti alla valutazione di trasudamento, misurando sia campioni freschi che campioni sottoposti ad un trattamento di invecchiamento accelerato a 22°C e 75% di umidità relativa per due ore. La superficie stampata fu ispezionata per rivelare la presenza di gocce organiche di trasudamento. Per ciascuna valutazione fu dato un voto da 1 a 10, dove 10 significa "superficie completamente priva di gocce di trasudamento" e 1 significa "Altissimo livello di gocce osservate". La lucentezza fu misurata su campioni non stampati ad un angolo di 60° con un TRI-Microgloss-160 (prodotto da Sheen) come descritto nelle norma ASTM n. 523. I risultati sono mostrati in Tabella 1.



03 SET.1999

*[Firma]*

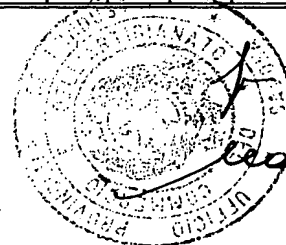


IL DIRETTORE  
(Dr. A. Sisti)

*[Firma]*

Tabella 1

Campione	Composto	mg/m <sup>2</sup>		millimol/m <sup>2</sup>		Acido	pH	Lucen- tezza	Trasudamento	
		I Strato	II Strato	I Strato	II Strato				Su fre- sco	Dopo invecch.
1 (Rif.)	-	-	-	-	-	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4,0	80	10	5
2 (Inv.)	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	75	75	0,32	0,32	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4,0	87	10	8
3 (Inv.)	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	150	150	0,64	0,64	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4,0	87	10	8
4 (Inv.)	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	300	300	1,28	1,28	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4,0	88	10	9
5 (Rif.)	-	-	-	-	-	HNO <sub>3</sub>	4,0	80	10	5
6 (Inv.)	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	150	150	0,64	0,64	HNO <sub>3</sub>	4,0	88	10	9
7 (Inv.)	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	300	300	1,28	1,28	HNO <sub>3</sub>	4,0	90	10	10
8 (Inv.)	MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	162	162	0,65	0,65	HNO <sub>3</sub>	4,0	83	10	10
9 (Inv.)	ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	187	187	0,65	0,65	HNO <sub>3</sub>	4,0	82	10	9
10 (Inv.)	BaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	159	159	0,65	0,65	HNO <sub>3</sub>	4,0	85	10	9
11 (Conf.)	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·4H <sub>2</sub> O	258	258	0,65	0,65	HNO <sub>3</sub>	4,0	80	8	2
12 (Conf.)	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	300	300	1,28	1,28	HNO <sub>3</sub>	5,0	50	10	10
13 (Conf.)	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	300	300	1,28	1,28	HNO <sub>3</sub>	5,5	15	10	10



UFFICIO PROVINCIALE DI SANITÀ  
SEZIONE DI SANITÀ PUBBLICA

*Emman*

03 SET. 1999

*SA*

UFFICIO PROVINCIALE DI SANITÀ  
SEZIONE DI SANITÀ PUBBLICA  
F. A. V. O. R. I.

SV 99 A 00 00 29

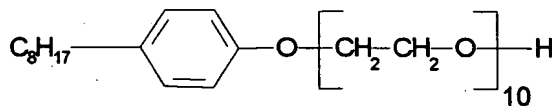
Come si può notare dai dati di Tabella 1, i campioni da 2 a 4 e i campioni da 6 a 10 della presente invenzione, contenenti sali di metalli compresi nei gruppi IIA o IIB della tavola periodica degli elementi, mostrano una significativa riduzione del problema dovuto all'effetto post-stampa di trasudamento della goccia di inchiostro in condizioni di invecchiamento accelerato, mentre i campioni di riferimento 1 e 5, che non contengono detti sali metallici, mostrano dei pessimi risultati dopo invecchiamento.

SV 99 A 0000029

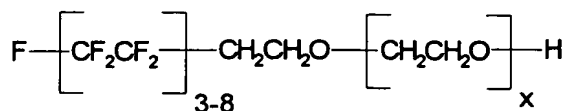
Il campione di confronto 11, contenente un sale di Lantanio<sup>+++</sup>, esibisce pessimi valori di trasudamento. I campioni di confronto 12 e 13, uguali al campione 7 ma con valori di pH superficiale più elevati (rispettivamente 5,0 e 5,5) esibiscono dei pessimi valori di lucentezza.

03 SET. 1999

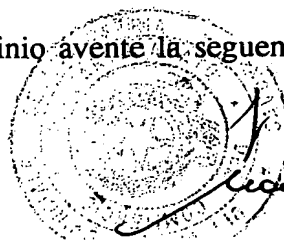
Triton<sup>TM</sup> X-100 è il nome commerciale di un tensioattivo non ionico della serie alchilfenossietilene con una tensione superficiale dinamica di 32 dine/cm<sup>2</sup>, un valore HLB di 13,5 e corrispondente alla seguente formula:



Zonyl<sup>TM</sup> FSN 100 è il nome commerciale di un tensioattivo non ionico della serie perfluoroalchilpoliossietilene, prodotto da DuPont con una tensione superficiale dinamica di 26 dine/cm<sup>2</sup>, un valore HLB nell'intervallo 10-13 e corrispondente alla seguente formula:

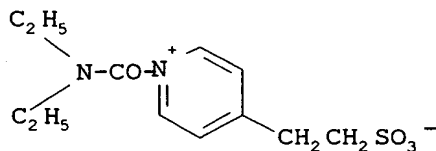


L'agente induritore H-1 è un derivato del piridinio avente la seguente formula:



IL DIRETTORE  
(Dr. A. Segola)

*Segola*



SV 99 A 000029

Glucidex-19™ è il nome commerciale di un polisaccaride prodotto da  
Roquette Freres S.A., Lille, France.

PVP-K 90 è un polivinilpirrolidone prodotto da Fluka.

03 SET.1999



IL DIRETTORE  
(Dr. A. Sajaola)

**FOGLIO RECETTORE PER STAMPA A GETTO DI INCHIOSTRO**

**COMPRENDENTE GELATINA ED UN SALE METALLICO**

**RIVENDICAZIONI**

SV 99 A 000029

1. Un recettore per getto d'inchiostro comprendente un supporto e almeno uno strato ricevente l'inchiostro contenente un legante scelto dal gruppo comprendente gelatina o derivati della gelatina, caratterizzato dal fatto che detto strato ricevente l'inchiostro comprende almeno un sale di un metallo scelto dai gruppi IIA e IIB della tavola periodica degli elementi o complessi che comprendono detti sali di metallo, e che detto recettore ha un valore di pH superficiale inferiore a 5,0.



03 SET. 1999

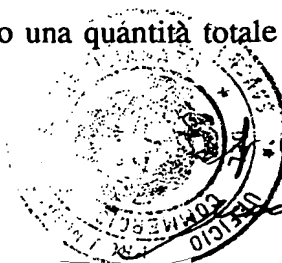
2. Il recettore per getto d'inchiostro della rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che detti strati riceventi comprendono una quantità totale di gelatina compresa tra 1 e 20 g/m<sup>2</sup>.

3. Il recettore per getto d'inchiostro della rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che detto metallo è scelto dal gruppo comprendente calcio, magnesio, zinco e bario.

4. Il recettore per getto d'inchiostro della rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che detto sale di metallo è un sale inorganico.

5. Il recettore per getto d'inchiostro della rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che detto sale di metallo è scelto dal gruppo comprendente magnesio solfato, magnesio nitrato, calcio solfato, calcio nitrato, zinco solfato, zinco nitrato e bario cloruro.

6. Il recettore per getto d'inchiostro della rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che detti strati riceventi comprendono una quantità totale di detto sale di metallo compresa tra 0,05 e 2,0 g/m<sup>2</sup>.



DIREZIONE  
(Dr. A. Sordani)



7. Il recettore per getto d'inchiostro della rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che detti strati riceventi comprendono globalmente un rapporto gelatina/sale di metallo compreso tra 2:1 e 200:1.

SV 99 A 000029

8. Il recettore per getto d'inchiostro della rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che detti strati riceventi comprendono almeno un saccaride scelto dal gruppo comprendente monosaccaridi, oligosaccaridi e polisaccaridi.

9. Il recettore per getto d'inchiostro della rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che detto foglio recettore comprende almeno due strati riceventi l'inchiostro stesi sulla stessa faccia del supporto, e che ciascuno dei due strati riceventi l'inchiostro più vicini al supporto comprende una quantità di sale metallico compresa tra 0,025 e 1 g/m<sup>2</sup>.

03 SET. 1999

Ferrania (Savona), - 2 SET. 1999

FERRANIA S.p.A.



Dr. Roberto Allaix



**TRANSLATION OF THE ITALIAN CERTIFICATE OF COPY  
AUTHENTICATION**

**MINISTRY OF INDUSTRY, COMMERCE AND HANDICRAFT  
Central Patent Office**  
-----



**DIVISION II**

**Authentication of the copy of the documents pertinent to the Patent  
Application for industrial invention S.N. SV99A000029.**

**It is declared that the enclosed copy is a true  
copy of the original documents filed with the above  
identified Patent Application, the data of which  
result from the enclosed Filing Receipt.**

**Rome, 23 JUN 2000**

**Signed by Director of Division**

TO THE MINISTRY OF INDUSTRY, COMMERCE AND HANDICRAFT  
CENTRAL PATENT OFFICE - ROME  
PATENT APPLICATION FOR INDUSTRIAL INVENTION

FORM A

A. APPLICANT(S)

1) Name FERRANIA S.p.A. Style [SP]  
Residence [viale della Libertà, 57 - FERRANIA (Savona)] Fiscal Code [01234200093]  
2) Name [ ]  
Residence [ ] Fiscal Code [ ]

B. APPLICANT'S REPRESENTATIVE BEFORE C.P.O.

Surname Name [Dr. ALLAIX Roberto] Fiscal Code [ ]  
Office Name [c/o FERRANIA S.p.A.]  
Address [viale della Libertà] no. [57] city [CAIRO MONTEN./FERRANIA] p.c. [17014] prov [SV]

C. DOMICILE OF CHOICE [see above]

Address [ ] no. [ ] city [ ] p.c. [ ] prov [ ]

D. TITLE proposed class (sect./cl./sub-cl.) [ ] [ ]

[Ink-Jet Printing Receiving Sheet Comprising Gelatin And A Metal Salt]

ANTICIPATED PUBLIC AVAILABILITY: YES ☐ NO ☒

PETITION DATE [ ]/[ ]/[ ] NO: [ ]

E. DESIGNATED INVENTORS

1) [Sismondi Alain Dominique] 3) [Serafini Marco]  
2) [Loviglio Giuseppe] 4) [Malfatto Pierfiore]

F. PRIORITY

	Country or organization	Priority Type	Appln. Number	Filing Date	Encl. Y/R	RESERVE RESOLUTION Date	Petition no.
1.	<u>[ ]</u>	<u>[ ]</u>	<u>[ ]</u>	<u>[ ]</u> / <u>[ ]</u> / <u>[ ]</u>	<u>[ ]</u>	<u>[ ]</u> / <u>[ ]</u> / <u>[ ]</u>	<u>[ ]</u>
2.	<u>[ ]</u>	<u>[ ]</u>	<u>[ ]</u>	<u>[ ]</u> / <u>[ ]</u> / <u>[ ]</u>	<u>[ ]</u>	<u>[ ]</u> / <u>[ ]</u> / <u>[ ]</u>	<u>[ ]</u>

G. MICRO-ORGANISM CULTURE COLLECTING CENTER, name [ ]

H. SPECIFIC NOTES

[ ]  
[ ]  
[ ]  
[ ]

ENCLOSED DOCUMENTATION

Ex.		RESERVE RESOLUTION Date	Petition no.
Doc. 1	<u>[2]</u> [PROV] pages no. <u>[30]</u> abstract with main drawing, description and claims (comp. 1 ex.)	<u>[ ]</u> / <u>[ ]</u> / <u>[ ]</u>	<u>[ ]</u>
Doc. 2	<u>[0]</u> [PROV] tables no. <u>[ ]</u> drawing (required if cited in disclosure: compulsory 1 ex.)	<u>[ ]</u> / <u>[ ]</u> / <u>[ ]</u>	<u>[ ]</u>
Doc. 3	<u>[0]</u> [ RES ] power of attorney, power or reference to general power	<u>[ ]</u> / <u>[ ]</u> / <u>[ ]</u>	<u>[ ]</u>
Doc. 4	<u>[1]</u> [ RES ] inventor designation	<u>[ ]</u> / <u>[ ]</u> / <u>[ ]</u>	<u>[ ]</u>
Doc. 5	<u>[0]</u> [ RES ] priority document with Italian translation	<u>[ ]</u> / <u>[ ]</u> / <u>[ ]</u>	<u>[ ]</u>
Doc. 6	<u>[0]</u> [ RES ] authorization or assignment	<u>[ ]</u> / <u>[ ]</u> / <u>[ ]</u>	<u>[ ]</u>
Doc. 7	<u>[0]</u> [ RES ] applicant's complete name	<u>[ ]</u> / <u>[ ]</u> / <u>[ ]</u>	<u>[ ]</u>

8. Receipt of payment of Lire [FIVEHUNDREDSIXTYFIVETHOUSAND]

FILLED UP ON 09/02/1999 APPLICANT'S SIGNATURE [Signed by Dr. Roberto Allaix]

CON'T YES/NO [YES] [ ] [Ferrania S.p.A.]

PRESENT DEED TRUE COPY REQUEST YES/NO [YES]

PROVINCIAL OFFICE OF IND., COMM., HAND. OF [SAVONA] Code [09]

FILING RECEIPT APPLICATION S.N. [SV99A000029] Reg. A

The year twenty hundred [NINETYNINE], the [THIRD] day, of the month of [SEPTEMBER]  
the above mentioned Applicant/s has/have submitted to me the present application consisting of [00] additional sheets for the grant of the above mentioned patent.

NOTES OF OFFICER [ ]

[ ]

Signed by the Filing Person

Stamp of the Office

Signed by the Officer

**A. APPLICANT(S)**

<input type="checkbox"/>	Name	[_____]	Style	<input type="checkbox"/>
	Residence	[_____]	Fiscal Code	[_____]
<input type="checkbox"/>	Name	[_____]		<input type="checkbox"/>
	Residence	[_____]	Fiscal Code	[_____]
<input type="checkbox"/>	Name	[_____]		<input type="checkbox"/>
	Residence	[_____]	Fiscal Code	[_____]
<input type="checkbox"/>	Name	[_____]		<input type="checkbox"/>
	Residence	[_____]	Fiscal Code	[_____]
<input type="checkbox"/>	Name	[_____]		<input type="checkbox"/>
	Residence	[_____]	Fiscal Code	[_____]
<input type="checkbox"/>	Name	[_____]		<input type="checkbox"/>
	Residence	[_____]	Fiscal Code	[_____]

**E. DESIGNATED INVENTORS**

<input checked="" type="checkbox"/>	BRIGNONE Diego	<input type="checkbox"/>	[_____]
<input type="checkbox"/>	[_____]	<input type="checkbox"/>	[_____]
<input type="checkbox"/>	[_____]	<input type="checkbox"/>	[_____]
<input type="checkbox"/>	[_____]	<input type="checkbox"/>	[_____]
<input type="checkbox"/>	[_____]	<input type="checkbox"/>	[_____]
<input type="checkbox"/>	[_____]	<input type="checkbox"/>	[_____]
<input type="checkbox"/>	[_____]	<input type="checkbox"/>	[_____]
<input type="checkbox"/>	[_____]	<input type="checkbox"/>	[_____]
<input type="checkbox"/>	[_____]	<input type="checkbox"/>	[_____]
<input type="checkbox"/>	[_____]	<input type="checkbox"/>	[_____]

**F. PRIORITY**

Country or organization	Priority Type	Appln. Number	Filing Date	Encl. Y/R	RESERVE RESOLUTION Date	Petition no.
[_____]	[_____]	[_____]	[_]/[_]/[_]	<input type="checkbox"/>	[_]/[_]/[_]	[_]
[_____]	[_____]	[_____]	[_]/[_]/[_]	<input type="checkbox"/>	[_]/[_]/[_]	[_]
[_____]	[_____]	[_____]	[_]/[_]/[_]	<input type="checkbox"/>	[_]/[_]/[_]	[_]
[_____]	[_____]	[_____]	[_]/[_]/[_]	<input type="checkbox"/>	[_]/[_]/[_]	[_]
[_____]	[_____]	[_____]	[_]/[_]/[_]	<input type="checkbox"/>	[_]/[_]/[_]	[_]
[_____]	[_____]	[_____]	[_]/[_]/[_]	<input type="checkbox"/>	[_]/[_]/[_]	[_]

APPLICANT's SIGNATURE [ Signed by Dr. Roberto Allaix ]  
 [ Ferrania S.p.A. ]

**ABSTRACT OF THE DISCLOSURE WITH MAIN DRAWING, DESCRIPTION AND CLAIM**

01006IT01

PROSPECT A

APPLICATION S.N. [SV99A000029] REG. A

FILING DATE [09]/[03]/[1999]

PATENT

GRANTING DATE [ ]/[ ]/[ ]

**D. TITLE**

[Ink-Jet Printing Receiving Sheet Comprising Gelatin And A Metal Salt]

Proposed Class [B41M]

(group/subgroup) [ ]/[ ]

**L. ABSTRACT OF THE DISCLOSURE**

The present invention refers to an ink jet receiving sheet having a surface pH value lower than 5.0 and comprising a support and at least a receiving layer containing a binder selected from the group consisting of gelatin and gelatin derivatives and at least a salt of a metal selected from the IIA and IIB groups of the periodic table of elements or complexes which comprise said metal salts.

The ink jet receiving sheet of the invention provides minimum post printed drop sweating after stressed ageing in the resulting image, still maintaining a good glossiness.

**M. DRAWING**

## **DESCRIPTION OF INDUSTRIAL INVENTION**

in the name of FERRANIA S.p.A.

### **FIELD OF THE INVENTION**

The invention relates to an ink receptor for ink jet printers, and more particularly, to an ink receptor containing a combination of gelatin, as a binder, and salts of a metal selected from the IIA or IIB groups of the periodic table of elements or complexes which comprise said metal salts as additives to improve post printed drop sweating after stressed aging in the resulting image, still maintaining a good glossiness.

### **BACKGROUND OF THE INVENTION**

Ink jet printing is becoming increasingly popular, particularly for so-called "desk-top publishing", because of its capability to produce small volumes of printed matter from digital input at high throughput speeds. Recent equipment developments have led to the introduction of multi-color ink jet printers that integrate colored graphics and text. To some extent, however, the applications of ink jet printing have been limited due to the demanding requirements the ink receptors must meet in order to provide high quality text and graphics.

It is desirable that receiving media for inkjet printing are capable of absorbing significant amounts of liquid to ensure that the surface of said receptors be dry and non tacky to the touch after printing; but it is also desirable to maintain durability of printing image.

In case of multicolor ink-jet receptors, the ink-receiving layer is often subjected to multiple print, one for each primary color (yellow, magenta and cyan). During the first or second print, the amount of organic compounds ab-

sorbed in the layer can be partially desorbed creating on the image surface a local organic compound concentration that are visible as drop. Where a yellow ink is absorbed by the ink receiving layer after cyan and magenta inks have been already absorbed therein, it is possible to have the formation of yellow colored drops in specific areas on the surface of the receiving layer, areas that have been saturated with cyan and magenta inks and that are no more able to properly absorb additional inks. This problem is generally known as post printed drop sweating.

PCT Patent Application 99-06,219 describes a composition useful for surface treating a substrate for ink jet printing comprising a salt of a divalent metal being soluble in an aqueous medium at about pH 7 to about pH 9, further comprising a carrier agent and a sizing agent. Indicia printed thereon will have improved print quality characteristics.

European Patent Application 928,841 discloses an ink/media combination, in which the ink comprises an aqueous medium, a colorant and an alginic acid salt selected from the group consisting of monovalent ion salts and organic amine salts and in which the media, preferably a textile, treated with a specific water soluble salt of a metal having a valence of at least 2 produce printed chromatic images with improved bleed characteristics and sharper edges.

US Patent 4,649,064 discloses a rapid-drying image-recording element adapted for water-based liquid ink marking, in devices such as pen plotters, ink jet printers and the like, comprising a support having thereon a hydrophilic ink-receiving layer which is cross-linked to a degree sufficient to render it non-blocking and waterfast while permitting it to rapidly absorb a water-based

liquid ink. The element is utilized in combination with a water-based liquid ink that comprises a water-dispersible cross-linkable colorant/resin composition and the ink-receiving layer contains a cross-linking agent which cross-links the colorant/resin composition, thereby rendering the ink markings smear-resistant, abrasion-resistant and waterfast.

US Patent No. 4,554,181 describes an ink jet receiving sheet having a receiving surface which includes a combination of a water soluble polyvalent metal salt and a cationic polymer, said polymer having cationic groups which are available in the receiving surface for ionically interacting with an anionic dye and insolubilizing it. Good water fastness is obtained.

JP Patent Application 59-096,988 discloses a receiving material comprising a substrate coated with layer containing a pigment, a binder and a water-soluble salt of metal having valency of at least 2 as waterproofing agent. The pigment is, for example, oxidized starch, polyvinyl acetate latex, and the like. Decolorization or smearing of color on wetting is prevented. The water-soluble salt of metal makes color waterproof without changing the hue and improves color stability.

JP Patent Application 59-078,885 discloses an ink-jet receiving sheet having a degree of sizing of 20 seconds or less, a surface pH value between 5 and 10 and containing at least one halide, sulphate or nitrate of magnesium or calcium at a coverage of 0.1-15 g/m<sup>2</sup>. The receiving sheet has a better water resistance but does not lower the colour tone of dye.

US Patent 4,740,420 discloses a receiving medium for ink-jet printing comprising a support material containing at least in the surface portion thereof a water-soluble metal salt with the ion valence of the metal being 2 to 4 and a



cationic organic material selected from the group consisting of alkylamine salts, quaternary ammonium salts and polyamines to improve water resistance of the printed images.

EP Patent Application 705,172 describes a receiving sheet for ink jet printing comprising a support having coated thereon one or more layers receptive for aqueous inks, said receiving sheet being characterized in that the coating comprises at least one trivalent salt of a metal of the Group IIIb of the periodic table of elements to improve water resistance. The preferred metal used in the trivalent salt is lanthanum.

Thus, there is a need for improved ink receptors that have minimum post printed drop sweating after stressed ageing, still maintaining a good glossiness.

### **SUMMARY OF THE INVENTION**

The ink jet receiving sheet of the invention has a surface pH value of less than 5.0 and comprises a support and at least a receiving layer containing a binder selected from the group consisting of gelatin and gelatin derivatives, and at least a salt of a metal selected from the IIA or IIB groups of the periodic table of elements or complexes which comprise said metal salts as additives to improve the post printed drop sweating after stressed ageing, still maintaining a good glossiness.

### **DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION**

A first essential element of the ink jet receiving sheet according to the present invention is the use of gelatin or gelatin derivatives as binder component of the ink receiving layer(s).

Any gelatin made from animal collagen can be used, but gelatin made from pig skin, cow skin or bone collagen is preferable. The kind of gelatin is not specifically limited, but lime-processed gelatin, acid-processed gelatin, inactivated amino group gelatin (such as acetylated gelatin, phthaloylated gelatin, malenoylated gelatin, benzoylated gelatin, succinoylated gelatin, methyl urea gelatin, phenylcarbamoylelated gelatin, and carboxy modified gelatin), or gelatin derivatives (for example, gelatin derivatives disclosed in JP Patents 38-4854/1962, 39-5514/1964, 40-12237/1965, 42-26345/1967 and 2-13595/1990, US patents 2,525,753, 2,594,293, 2,614,928, 2,763,639, 3,118,766, 3,132,945, 3,186,846 and 3,312,553 and GB patents 861,414 and 103,189) can be used singly or in combination.

The gelatin binder ordinarily makes up from 30 to 90 weight % and preferably 50 to 80 weight % based on the solid content of the ink receiving layer compositions. Preferably, the ink receiving layers totally comprise a binder amount of from 1 to 20 g/m<sup>2</sup>, and more preferably from 2 to 10 g/m<sup>2</sup>.

The second essential element according to the present invention is the use in the ink receiving layer(s) of at least a salt of metal selected from the IIA or IIB groups of the periodic table of elements or complexes which comprise salts of metal selected from the IIA or IIB groups of the periodic table of elements as additive to improve the post printed drop sweating after stressed ageing. Preferred bivalent metals that can be used in the present invention include magnesium, calcium, barium and zinc. The most useful salts include salts of mineral acids and salts of organic acids. Preferred types of salts which can be used include nitrates, sulfates, and chlorides. Preferred metal salts to be

used in the present invention are magnesium sulfate, magnesium nitrate, calcium sulfate, calcium nitrate, zinc sulfate, zinc nitrate and barium chloride.

The proportions of the ingredients making up the coating compositions which form the ink-receiving layer can be widely varied to meet the requirements of the particular element involved. Typically, the resulting ink receiving layers totally comprise an amount of metal salts in the range from 0.05 to 2.0 g/m<sup>2</sup>, preferably from 0.1 to 1.0 g/m<sup>2</sup>. When preparing the ink jet receiving sheet by coating a plurality of ink receiving layers, the metal salts are added to the two ink receiving layers nearest to the support in an amount ranging from 0.025 to 1.0 g/m<sup>2</sup> for each layer.

The resulting ink receiving layers totally comprise a gelatin/metal salts ratio in the range from 2:1 to 200:1, preferably from 5:1 to 50:1.

The ink receiving layer(s) may also contain a glossiness improving agent represented by monosaccharides and/or oligosaccharides and/or polysaccharides having a recurring unit comprising five or six carbon atoms. Said saccharides can be hydrogenated or non-hydrogenated. Preferred recurring units include, for example, glucose, xylose, mannose, arabinose, galactose, sorbose, fructose, fucose, adonitol, arbutol, inositol, xylitol, dulcitol, iditol, lactitol, mannitol, sorbitol, and the like. The average molecular weight of said saccharides ranges from 1,000 to 500,000, preferably from 1,000 to 30,000.

Hydrogenated and non-hydrogenated saccharides useful in the present invention are commercially available, for example, under the trade designation POLYSORB<sup>TM</sup> or GLUCIDEX<sup>TM</sup>, from Roquette, Lille, France. The preparation of hydrogenated and non-hydrogenated saccharides usually starts from natural products (like starch, agar, tragacanth gum, xanthan gum, guar gum,

and the like) by means of enzymatic processes (to reduce the average molecular weight) and of reducing processes (to saturate the molecule, in case of hydrogenated saccharides).

The above-described glossiness improving agents ordinarily make up to 30 weight % and preferably up to 20 weight % based on the solid content of the ink receiving layer compositions. Preferably, the resulting ink receiving layers totally comprise a glossiness improving agent amount of from 0.1 to 5 g/m<sup>2</sup>, preferably from 0.5 to 3 g/m<sup>2</sup>.

The support used in the ink jet receiving sheet of the invention includes any conventional support for ink jet receiving sheet. A transparent or opaque support can be used according to the final use of the ink jet receiving sheet. Useful examples of transparent supports include films of polyester resins, cellulose acetate resins, acryl resins, polycarbonate resins, polyvinyl chloride resins, poly(vinylacetal) resins, polyether resins, polysulfonamide resins, polyamide resins, polyimide resins, cellophane or celluloid and a glass plate. The thickness of the transparent support is preferably from 10 to 200  $\mu$ m. Useful examples of opaque supports include paper, coat paper, synthetic paper, resin-covered paper, and pigment-containing opaque films, but synthetic paper, a resin-covered paper or various films are preferable in view of glossiness or smoothness, and resin-covered paper or polyester film are preferable in view of touchiness or luxuriousness.

The base paper constituting the resin-covered paper useful in the invention is not specifically limited, and any paper can be used, but a smooth paper used as a conventional photographic support is preferable. The pulp used for the preparation of the base paper, singly or in admixture, is constituted by

natural pulp, reproduction pulp, chemical pulp such as hardwood bleached kraft pulp, softwood bleached kraft pulp, high yield pulps such as groundwood pulp or thermo-mechanical pulp, recycled pulps and non-wood pulps such as cotton pulp or synthetic pulp. These base papers may contain additives usually employed in paper manufacture such as sizing agents, binders, fixing agents, yield-improving agents, cationated agents, paper stiffness enhancing agents, reinforcing agents, fillers, anti-static agents, fluorescent brightening agents or dyes. A surface sizing agent, a surface reinforcing agent, a fluorescent brightening agent, an antistatic agent and an anchoring agent may be coated on the surface of the material.

The thickness of the base paper is not specifically limited, but preferably ranges from 10 to 200  $\mu\text{m}$ . A base paper having a smooth surface is preferred; it is obtained by applying a pressure to or calendering the paper, during or after papering. The weight of the base paper is preferably from 30 to 250  $\text{g}/\text{m}^2$ . The resin used in the manufacturing of resin-covered paper is preferably a polyolefin resin or a resin capable of being hardened with an electron beam. The polyolefin resin includes an olefin homopolymer such as a low density polyethylene, a high density polyethylene, polypropylene or polypentene, an olefin copolymer such as ethylene-propylene copolymer or mixtures thereof, each having various densities or melt viscosity indexes (melt index). These resins can be used singly or in combination.

The resin used to prepare the resin-covered paper preferably contains various additives, for example, white pigments such as titanium oxide, zinc oxide, talc or calcium carbonate, a fatty acid amide such as stearic acid amide or arachidic acid amide, a fatty acid metal salt such as zinc stearate, calcium

stearate, aluminum stearate or magnesium stearate, an anti-oxidant such as *Irganox™ 1010* or *Irganox™ 1076*, blue pigments or dyes such as cobalt blue, ultramarine, or phthalocyanide blue, magenta pigments or dyes such as cobalt violet, fast violet or manganese violet, a brightening agent and a UV absorber. These additives can be suitably used in combination.

The resin-covered paper, which is the support preferably used in the present invention, is manufactured by the so-called extrusion method, casting a thermally fused resin (for example, fused polyolefin) on the moving paper, whereby both surfaces of the paper are covered with the resin. When the paper is covered with a resin capable of being hardened with electron beam irradiation, the resin is coated with a conventional coater such as a gravure coater or a blade coater and then is irradiated with an electron beam to harden the coated resin. Before the paper is coated with a resin, the surface of the paper is preferably subjected to activation treatments such as a corona discharge or flame treatment. The surface of the support on the ink receiving layer side is glossy or matted depending upon its usage, but glossy surface is preferable. The back side of the support is not necessarily covered with resin, but this is preferably done to prevent curling. The back surface of a support is ordinarily non-glossy, but this one or both surfaces of the support are optionally subjected to activation treatments, such as a corona discharge or flame treatment. The thickness of a covered resin is not specifically limited, but is ordinarily from 5 to 50  $\mu\text{m}$ .

A subbing or primer layer may be provided to improve the adhesion between the film support and the ink receiving layer(s). Useful subbing layers for this purpose are widely known in the photographic art and include, for ex-

ample, polymers of vinylidene chloride such as vinylidene chloride/acrylonitrile/acrylic acid or vinylidene chloride/methyl acrylate/itaconic acid terpolymers, gelatin, gelatin derivatives, caseine, caseine derivatives.

In addition to the above mentioned ingredients, the ink receiving layer(s) can comprise several adjuvants dispersed therein. Useful adjuvants are represented by fillers, surfactants, mordants, matting agents, hardeners, plasticizers, and the like.

Organic and inorganic particles can be used as fillers. Useful examples of fillers are represented by silica (colloidal silica), alumina or alumina hydrate (aluminazol, colloidal alumina, a cation aluminum oxide or its hydrate and pseudo-boehmite), a surface-processed cation colloidal silica, aluminum silicate, magnesium silicate, magnesium carbonate, titanium dioxide, zinc oxide, calcium carbonate, kaoline, talc, clay, zinc carbonate, satin white, diatomaceous earth, synthetic amorphous silica, aluminum hydroxide, lithopone, zeolite, magnesium hydroxide and synthetic mica. Among these inorganic pigments, porous inorganic pigments are preferable, such as porous synthetic silica, porous calcium carbonate and porous alumina.

Useful examples of organic fillers are represented by polystyrene, polymethacrylate, polymethylmethacrylate, elastomers, ethylenevinyl-acetate copolymers, polyesters, polyester copolymers, polyacrylates, polyvinylethers, polyamides, polyolefines, polysilicones, guanamine resins, polytetrafluoroethylene, elastomeric styrene-butadiene rubber (SBR), urea resins, urea-formalin resins. Such organic fillers may be used in combination, and/or in place of the above-mentioned inorganic fillers.

The above mentioned fillers are added to the ink receiving layer(s) in an amount of from 0.1 to 5 g/m<sup>2</sup>, preferably from 0.2 to 3 g/m<sup>2</sup>, most preferably from 0.3 to 1 g/m<sup>2</sup>.

Preferred examples of the surfactants include anionic surfactants, amphoteric surfactants, cationic surfactants, and nonionic surfactants.

Examples of the anionic surfactants include alkylsulfocarboxylates,  $\alpha$ -olefin sulfonates, polyoxyethylene alkyl ether acetates, N-acyl amino acid and salts thereof, N-acyl methyltaurine salts, alkylsulfate, polyoxy alkyl ether sulfates, polyoxyethylene alkyl ether phosphates, rosin soap, castor oil sulfate, lauryl alcohol sulfate, alkylphenol phosphates, alkyl phosphates, alkyl allyl sulfonates, diethylsulfosuccinate, diethylhexylsulfosuccinate, and dioctylsulfosuccinate.

Examples of the cationic surfactants include 2-vinylpyridine derivatives and poly-4-vinylpyridine derivatives.

Examples of the amphoteric surfactants include lauryl dimethyl aminoacetic acid betaine, 2-alkyl-N-carboxymethyl-N-hydroxyethyl imidazolinium betaine, propyldimethylaminoacetic acid betaine, polyoctyl polyaminoethyl glycine, and imidazoline derivatives.

Examples of non-ionic surfactants include non-ionic fluorinated surfactants and non-ionic hydrocarbon surfactants. Useful examples of non-ionic hydrocarbon surfactants include ethers, such as polyoxyethylene nonyl phenyl ether, polyoxyethylene octyl phenyl ether, polyoxyethylene dodecyl phenyl ether, polyoxyethylene alkyl allyl ethers, polyoxyethylene oleyl ether, polyoxyethylene lauryl ether, polyoxyethylene alkyl ethers, polyoxyalkylene alkyl ethers; esters, such as polyoxyethylene oleate, polyoxyethylene dis-



tearate, sorbitan laurate, sorbitan monostearate, sorbitan monooleate, sorbitan sesquioleate, polyoxyethylene monooleate, and polyoxyethylene stearate; and glycol surfactants. Specific examples of nonionic surfactants include octylphenoxypolyethoxy ethanols, such as *Triton*<sup>TM</sup> X-100, X-114, and X-405, available from Union Carbide Co., Danbury, Conn.; acetylenic diols such as 2,4,7,9-tetramethyl-5-decyn-4,7-diol and the like, such as *Surfynol*<sup>TM</sup> GA and *Surfynol*<sup>TM</sup> CT-136, available from Air Products & Chemicals Co., Allentown, Pa., trimethyl nonylpolyethylene-glycol ethers, such as *Tergitol*<sup>TM</sup> TMN-10 (containing 10 oxyethylene units, believed to be of the formula  $C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_5H$ ), available from Union Carbide Co., Danbury, Conn.; non-ionic esters of ethylene oxide, such as *Merpol*<sup>TM</sup> SH (believed to be of the formula  $CH_3(CH_2)_{12}(OC_2H_4)_8OH$ ), available from E. I. Du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del.; non-ionic esters of ethylene oxide and propylene oxide, such as *Merpol*<sup>TM</sup> LFH (believed to be of the formula  $CH_3(CH_2)_n(OC_2H_4)_8(OC_3H_6)_8OH$ , where n is an integer from about 12 to about 16), available from E. I. Du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., and the like, as well as mixtures thereof. Non-limiting examples of non-ionic fluorinated surfactants include linear perfluorinated polyethoxylated alcohols (e.g., *Zonyl*<sup>TM</sup> FSN, *Zonyl*<sup>TM</sup> FSN-100, *Zonyl*<sup>TM</sup> FSO, and *Zonyl*<sup>TM</sup> FSO-100 available from DuPont Specialty Chemicals, Wilmington, Del.), fluorinated alkyl polyoxyethylene ethanols (e.g., *Fluorad*<sup>TM</sup> FC-170C available from 3M, St. Paul, Minn.), fluorinated alkyl alkoxylate (e.g., *Fluorad*<sup>TM</sup> FC-171 available from 3M, St. Paul, Minn.), fluorinated alkyl esters (e.g., *Fluorad*<sup>TM</sup> FC-430, FC-431, and FC-740 available from 3M, St. Paul, Minn.) and fluorine-substituted alkyl esters and perfluoroalkyl carboxylates (for example,

*F-tergent* series manufactured by Neos Co., Ltd., *Lodyne* series manufactured by Ciba-Geigy, *Monflor* series manufactured by ICI, *Surfluon* series manufactured by Asahi Glass Co., Ltd., and *Unidyne* series manufactured by Daikin Industries, Ltd.). Preferred nonionic fluorocarbon surfactants include *Zonyl*<sup>TM</sup> *FSO*, *Fluorad*<sup>TM</sup> *FC-170C*, and *Fluorad*<sup>TM</sup> *FC-171*.

The above mentioned surfactants are added to the ink receiving layers in an amount of from 0.01 to 1.0 g/m<sup>2</sup>, preferably from 0.05 to 0.50 g/m<sup>2</sup>.

Mordants may be incorporated in the ink-receptive layer of the present invention. Such mordants are represented by cationic compounds, monomeric or polymeric, capable of complexing with the dyes used in the ink compositions. Useful examples of such mordants include quaternary ammonium block copolymers, such as *Mirapol A-15* and *Mirapol WT* available from Miranol Incorporated, Dayton, N.J., prepared as disclosed in US Patent 4,157,388, *Mirapol AZ-1* available from Miranol Inc., prepared as disclosed in US Patent 4,719,282, *Mirapol AD-1* available from Miranol Inc., prepared as disclosed in US Patent 4,157,388, *Mirapol 9*, *Mirapol 95*, and *Mirapol 175* available from Miranol Inc., prepared as disclosed in US Patent 4,719,282, and the like. Other suitable mordants comprise diamino alkanes, ammonium quaternary salts (such as polyvinylbenzyl quaternary ammonium salts disclosed in US Patent 4,794,067), and quaternary acrylic copolymer latexes.

Other suitable mordants are fluoro compounds, such as tetra ammonium fluoride hydrate, 2,2,2-trifluoroethylamine hydrochloride (*Aldrich* #18,038-6); 2,2,2-trifluoroethyl-toluene sulfonate (*Aldrich* #17,782-2); 1-( $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluoro-m-tolyl) piperazine hydrochloride, 4-bromo- $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluoro-o-toluidine hydrochloride, difluorophenylhydrazine hydrochloride, 4-fluoroben-

zylamine hydrochloride, 4-fluoro- $\alpha,\alpha$ -dimethylphenethylamine hydrochloride, 2-fluoroethylamine hydrochloride, 2-fluoro-1-methyl pyridinium-toluene sulfonate, 4-fluorophenethylamine hydrochloride, fluorophenylhydrazine hydrochloride, 1-(2-fluorophenyl) piperazine monohydrochloride, 1-fluoro pyridinium trifluoromethane sulfonate.

Further mordants are monoammonium compounds as disclosed, for example, in US Patent 5,320,902, including (A) tetradecyl ammonium bromide (*Fluka 87582*), tetradodecyl ammonium bromide (*Fluka 87249*), tetrahexadecyl ammonium bromide (*Fluka 87298*), tetraoctadecyl ammonium bromide (*Aldrich 35,873-8*), and the like; (B) 2-coco trimethyl ammonium chloride (*Arquad C-33, C-33W, C-50* from Akzo Chemie), palmityl trimethyl ammonium chloride (*Adogen 444* from Sherex Chemicals), myristyl trimethyl ammonium bromide (*Cetrimide BP Triple Crown America*), benzyl tetradecyl dimethyl ammonium chloride (*Arquad DM 14B-90* from Akzo Chemie), didecyl dimethyl ammonium bromide (*Aldrich 29,801-8*), dicetyl dimethyl ammonium chloride (*Adogen 432CG*, Sherex Chemicals), distearyl dimethyl ammonium methyl sulfate (*Varisoft 137, 190-100P* from Sherex Chemicals, *Arosurf TA-100* from Sherex Chemicals), difatty acid isopropyl ester dimethyl ammonium methyl sulfate (*Rewoquat CR 3099* from Rewo Quimica, *Loraquat CR 3099* from Dutton and Reinisch), tallow dimethyl trimethyl propylene diammonium chloride (*Tomah Q-D-T* from Tomah), and N-cetyl, N-ethyl morpholinium ethosulfate (*G-263* from ICI Americas).

Additional mordants are phosphonium compounds, such as, for example, those disclosed in US Patent 5,766,809, including bromomethyl triphenyl phosphonium bromide (*Aldrich 26,915-8*), 3-hydroxy-2-methyl propyl

triphenyl phosphonium bromide (*Aldrich 32,507-4*), 2-tetraphenyl phosphonium bromide (*Aldrich 21,878-2*), tetraphenyl phosphonium chloride (*Aldrich 21879-0*), hexadecyl tributyl phosphonium bromide (*Aldrich 27,620-0*), and stearyl tributyl phosphonium bromide (*Aldrich 29,303-2*).

Additional examples of mordants include those disclosed in US Patents 5,760,809; 5,457,486; 5,314,747; 5,320,902 and 5,441,795.

The ink receiving layer can be hardened with a hardener to improve water resistance or dot reproduction. Examples of hardeners include aldehyde compounds such as formaldehyde and glutaraldehyde, ketone compounds such as diacetyl and chloropentanedion, bis(2-chloroethylurea), 2-hydroxy-4,6-dichloro-1,3,5-triazine, reactive halogen-containing compounds disclosed US Patent 3,288,775, carbamoyl pyridinium compounds in which the pyridine ring carries a sulfate or alkylsulfate group disclosed in US Patents 4,063,952 and 5,529,892, divinylsulfones, reactive olefin-containing compounds disclosed US Patent 3,635,718, N-methylol-derived compounds disclosed in US Patent 2,732,316, isocyanates disclosed in US Patent 3,103,437, aziridine-derived compounds disclosed in US Patents 3,017,280 and 2,983,611, carbodiimides disclosed in US Patent 3,100,704, epoxy compounds disclosed in US Patent 3,091,537, halogencarboxyaldehydes such as mucochloric acid, dioxane derivatives such as dihydroxy dioxane, and inorganic hardeners such as chromium alum, potash alum and zirconium sulfate. These hardeners can be used singly or in combination. The addition amount of hardener is preferably 0.01 to 10 g, and more preferably 0.1 to 5 g based on 100 g of the binder contained in the ink receiving layer.

The ink receiving layer may contain a matting agent in an amount of 0.005 to 0.1 g/m<sup>2</sup> to prevent adhesion defects such as blocking. The matting agent can be defined as particles of inorganic or organic materials capable of being discontinuously dispersed in a hydrophilic organic colloid. The inorganic matting agents include oxides such as silicon oxide, titanium oxide, magnesium oxide and aluminum oxide, alkali earth metal salts such as barium sulfate, calcium carbonate, and magnesium sulfate, light-insensitive silver halide particles such as silver chloride and silver bromide (each of which may contain a small amount of iodine), and glass particles. Besides these substances there may be used inorganic matting agents disclosed in DE Patent 2,529,321, in GB Patents 760,775 and 1,260,772, in US Patents 1,201,905, 2,192,241, 3,053,662, 3,062,649, 3,257,296, 3,322,555, 3,353,958, 3,370,951, 3,411,907, 3,437,484, 3,523,022, 3,615,554, 3,635,714, 3,769,020, 4,021,245 and 4,029,504. The organic matting agents include starch, cellulose esters such as cellulose acetate propionate, cellulose ethers such as ethyl cellulose, and synthetic resins. The synthetic resins are water insoluble or sparingly soluble polymers which include a polymer of an alkyl(meth)acrylate, an alkoxyalkyl-(meth)acrylate, a glycidyl(meth)acrylate, a (meth)acrylamide, a vinyl ester such as vinyl acetate and acrylonitrile, an olefin such as ethylene, or styrene and a copolymer of the above described monomers with other monomers such as acrylic acid, methacrylic acid,  $\alpha,\beta$ -unsaturated dicarboxylic acid, hydroxyalkyl(meth)acrylate, sulfoalkyl(meth)acrylate and styrene sulfonic acid. Further, a benzoguanamin-formaldehyde resin, an epoxy resin, nylon, polycarbonates, phenol resins, polyvinyl carbazol or polyvinylidene chloride can be used. Besides the above compounds, there are used organic mat-

ting agents disclosed in GB Patent 1,055,713, in US Patents 1,939,213, 2,221,873, 2,268,662, 2,322,037, 2,376,005, 2,391,181, 2,701,245, 2,992,101, 3,079,257, 3,262,782, 3,443,946, 3,516,832, 3,539,344,554, 3,591,379, 3,754,924 and 3,767,448, in JP Patents 49-106821/1974 and 57-14835/1982. These matting agents may be used alone or in combination.

The ink-receiving layer of the present invention can also comprise a plasticizer such as ethylene glycol, diethylene glycol, propylene glycol, polyethylene glycol, glycerol monomethylether, glycerol monochlorohydrin, ethylene carbonate, propylene carbonate, tetrachlorophthalic anhydride, tetrabromophthalic anhydride, urea phosphate, triphenylphosphate, glycerol monostearate, propylene glycol monostearate, tetramethylene sulfone, N-methyl-2-pyrrolidone, N-vinyl-2-pyrrolidone, and polymer latices with a low Tg-value such as polyethylacrylate, polymethylacrylate, etc.

The ink receiving layer can comprise biocides. Examples of suitable biocides include (A) nonionic biocides, such as 2-bromo-4'-hydroxyacetophenone (*Busan 90* available from Buckman Laboratories); 3,5-dimethyl tetrahydro-2H-1,3,5-thiadiazine-2-thione (*Slime-Trol RX-28* available from Betz Paper Chem Inc.); a nonionic blend of 5-chloro-2-methyl-4-isothiazoline-3-one, 75% by weight, and 2-methyl-4-isothiazolin-3-one, 25% by weight (available as *Amerstat 250* from Drew Industrial Division; *Nalcon 7647* from Nalco Chemical Company; *Kathon LX* from Rohm and Haas Company); and the like, as well as mixtures thereof; (B) anionic biocides, such as anionic potassium N-hydroxymethyl-N-methyl-dithiocarbamate (available as *Busan 40* from Buckman Laboratories Inc.); an anionic blend of methylene bis-thiocyanate, 33% by weight, sodium dimethyl-dithiocarbamate, 33% by weight, and

sodium ethylene bisdithiocarbamate, 33% by weight, (available as *Amerstat* 282 from Drew Industrial Division; *AMA-131* from Vinings Chemical Company); sodium dichlorophene (*G-4-40* available from Givaudan Corporation); and the like, as well as mixtures thereof; (C) cationic biocides, such as poly(oxyethylene (dimethylamino)ethylene (dimethylamino) ethylene dichloride) (*Busan 77* available from Buckman Laboratories Inc.); a cationic blend of bis(trichloromethyl) sulfone and quaternary ammonium chloride (available as *Slime-Trol RX-36 DPB865* from Betz Paper Chem. Inc.); and the like, as well as mixtures thereof. The biocide can be present in any effective amount; typically, the biocide is present in an amount of from 0.1 to 3% by weight of the coating composition, although the amount can be outside this range.

The ink receiving layer of the invention may further contain various conventional additives such as colorants, colored pigments, pigment dispersants, lubricants, permeating agents, fixing agents for ink dyes, UV absorbers, anti-oxidants, dispersing agents, anti-foaming agents, leveling agents, fluidity improving agents, antiseptic agents, brightening agents, viscosity stabilizing and/or enhancing agents, pH adjusting agents, anti-mildew agents, anti-fungal agents, moisture-proofing agents, paper stiffness increasing agents and anti-static agents.

The above-mentioned various additives can be added ordinarily in a range of 0 to 10% by weight of the solid content of the ink receiving layer composition.

As a coating method of an ink receiving layer coating solution, any conventional coating method (for example, a curtain method, an extrusion method, an air-knife method, a slide coating, a roll coating method, reverse

roll coating, solvent extrusion, dip coating processes and a rod bar coating method) can be used.

The ink-receiving layer of the present invention is preferably coated on one side of the support as a plurality of at least two distinct layers, coated from different coating solutions. Most preferably, the ink-receiving layer of the present invention is coated on one side of the support as a plurality of three distinct layers, coated from different coating solutions. When preparing an ink-jet receiving sheet according to this invention, by coating two or more ink-receiving layers onto a support, it is possible to prepare an ink-receiving sheet with excellent properties, especially with respect to glossiness and post printed drop sweating after stressed ageing.

The ink jet receiving sheet of the invention has a surface pH value lower than 5.0, preferably in the range from 3.5 to 4.5. At surface pH values lower than 5 good glossiness, defined as the quantity of reflected light measured at a predetermined angle (generally at 20°, 60° or 85°) with respect to the direction of the incident light and expressed in percentage, can be noted.

Specific embodiments of the invention will now be described in detail. The following examples are intended to be illustrative, and the invention is not limited to the materials, conditions, or process parameters set forth in these embodiments. All parts and percentages are by weight unless otherwise indicated.



## EXAMPLES

### Example 1.

#### Sample 1 (reference).

A receiving ink jet sheet was prepared using a support comprising a paper base having a weight of 170 g/m<sup>2</sup> on which a resin portion having a weight of 25 g/m<sup>2</sup> of low density polyethylene was coated on both sides. A gelatin primer was coated on the front side and an anticurl gelatin layer was coated on the back side.

Three coating solutions were prepared using the components indicated below dissolved in water. The solutions were adjusted to pH 4.0 using sulfuric acid before coating them all at once with extrusion system at 10.6 meter by minute on the front side of the aforementioned support.

The resulting coating was dried to give a multilayer inkjet receiving sheet with the following composition:

First layer: 2.89 g/m<sup>2</sup> of gelatin; 0.47g/m<sup>2</sup> of Glucidex-19, a polysaccharide available from Roquette, and 0.06 g/m<sup>2</sup> of Triton X 100;

Second layer: 2.74 g/m<sup>2</sup> of gelatin, 1.58 g/m<sup>2</sup> of PVP-K 90, 0.44 g/m<sup>2</sup> of Glucidex-19, 0.06 g/m<sup>2</sup> of Triton X 100, and 0.08 g/m<sup>2</sup> of fine particles of aluminum oxide;

Third layer: 0.47 g/m<sup>2</sup> of gelatin, 0.23 g/m<sup>2</sup> of PVP-K 90, 0.08 g/m<sup>2</sup> of Glucidex-19, 0.07 g/m<sup>2</sup> of Zonyl FSN 100, 0.06 g/m<sup>2</sup> of P.M.M.A. and 0.04 g/m<sup>2</sup> of cross-linking agent H-1.

Sample 2 (invention).

The procedure of sample 1 was repeated with the same ingredients, except that 0.075 g/m<sup>2</sup> of Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (corresponding to 0.32 millimole/m<sup>2</sup> of Calcium<sup>++</sup>) were added both to the first and second layer.

Sample 3 (invention).

The procedure of sample 1 was repeated with the same ingredients, except that 0.150 g/m<sup>2</sup> of Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (corresponding to 0.64 millimole/m<sup>2</sup> of Calcium<sup>++</sup>) were added both to the first and second layer.

Sample 4 (invention).

The procedure of sample 1 was repeated with the same ingredients, except that 0.300 g/m<sup>2</sup> of Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (corresponding to 1.28 millimole/m<sup>2</sup> of Calcium<sup>++</sup>) were added both to the first and second layer.

Sample 5 (reference).

The procedure of sample 1 was repeated with the same ingredients, except that nitric acid rather than sulfuric acid was used to adjust the coating solutions to pH 4.0.

Sample 6 (invention).

The procedure of sample 5 was repeated with the same ingredients, except that 0.150 g/m<sup>2</sup> of Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (corresponding to 0.64 millimole/m<sup>2</sup> of Calcium<sup>++</sup>) were added to both the first and second layer.

Sample 7 (invention).

The procedure of sample 5 was repeated with the same ingredients, except that 0.300 g/m<sup>2</sup> of Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (corresponding to 1.28 millimole/m<sup>2</sup> of Calcium<sup>++</sup>) were added to both the first and second layer.

Sample 8 (invention).

The procedure of sample 5 was repeated with the same ingredients, except that 0.162 g/m<sup>2</sup> of MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (corresponding to 0.66 millimole/m<sup>2</sup> of Magnesium<sup>++</sup>) were added to both the first and second layer.

Sample 9 (invention).

The procedure of sample 5 was repeated with the same ingredients, except that 0.187 g/m<sup>2</sup> of ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (corresponding to 0.65 millimole/m<sup>2</sup> of Zinc<sup>++</sup>) were added to both the first and second layer.

Sample 10 (invention).

The procedure of sample 5 was repeated with the same ingredients, except that 0.159 g/m<sup>2</sup> of BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (corresponding to 0.65 millimole/m<sup>2</sup> of Barium<sup>++</sup>) were added to both the first and second layer.

Sample 11 (comparison).

The procedure of sample 5 was repeated with the same ingredients, except that 0.162 g/m<sup>2</sup> of La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O (corresponding to 0.65 millimole/m<sup>2</sup> of Lanthanum<sup>+++</sup>) were added to both the first and second layer.

Sample 12 (Comparison).

The procedure of sample 7 was repeated with the same ingredients, except that the solution was adjusted to pH 5.0 using nitric acid.

Sample 13 (Comparison).

The procedure of sample 7 was repeated with the same ingredients, except that the solution was adjusted to pH 5.5 using nitric acid.

An evaluation image pattern was printed on samples 1 to 13 using a Stylus Photo 700 color ink jet printer (produced by Epson). The black density was generated using a dye and the ink was uniformly jetted at maximum ink

jetting amount possibility of the printer. The obtained printed samples were submitted to sweating evaluation, measured both on fresh samples and to samples submitted to accelerated ageing, at 22°C and 75% relative humidity for two hours. The printed surface was inspected to detect the presence of organic drop sweating. For each evaluation, a ranking score was given from 1 to 10, wherein 10 means "Surface completely free of sweating drops" and 1 means "Very high level of sweating drops observed". The glossiness was measured on unprinted samples at an angle of 60° with a TRI-Microgloss-160 (Produced by Sheen) as disclosed in ASTM standard No. 523. The results are shown in Table 1.

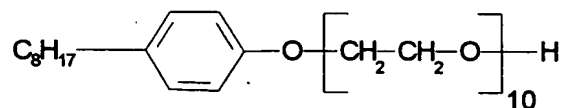
Table 1

Samples	Compound	mg/m <sup>2</sup>		millimol/m <sup>2</sup>		Acid	pH	Glossiness	Sweating	
		I Layer	II Layer	I Layer	II Layer				On Fresh	After Ageing
1 (Ref.)	-	-	-	-	-	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.0	80	10	5
2 (Inv.)	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	75	75	0.32	0.32	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.0	87	10	8
3 (Inv.)	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	150	150	0.64	0.64	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.0	87	10	8
4 (Inv.)	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	300	300	1.28	1.28	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.0	88	10	9
5 (Ref.)	-	-	-	-	-	HNO <sub>3</sub>	4.0	80	10	5
6 (Inv.)	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	150	150	0.64	0.64	HNO <sub>3</sub>	4.0	88	10	9
7 (Inv.)	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	300	300	1.28	1.28	HNO <sub>3</sub>	4.0	90	10	10
8 (Inv.)	MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	162	162	0.65	0.65	HNO <sub>3</sub>	4.0	83	10	10
9 (Inv.)	ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	187	187	0.65	0.65	HNO <sub>3</sub>	4.0	82	10	9
10 (Inv.)	BaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	159	159	0.65	0.65	HNO <sub>3</sub>	4.0	85	10	9
11 (Comp.)	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·4H <sub>2</sub> O	258	258	0.65	0.65	HNO <sub>3</sub>	4.0	80	8	2
12 (Comp.)	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	300	300	1.28	1.28	HNO <sub>3</sub>	5.0	50	10	10
13 (Comp.)	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	300	300	1.28	1.28	HNO <sub>3</sub>	5.5	15	10	10

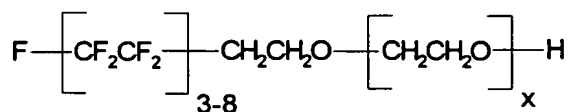
As we can see from table 1, Samples 2 to 4 and Samples 6 to 10 of the present invention, containing salts of metal selected from the IIA or IIB groups of the periodic table of elements, show a significant reduction of the problem of post printed drop sweating after stressed ageing, while reference Samples 1 and 5, not containing said metallic salts, show bad values after aging.

Comparison Sample 11, containing Lanthanum <sup>+++</sup> salt, exhibits bad sweating values. Comparison Samples 12 and 13, being equal to sample 7 but with higher values of surface pH (5.0 and 5.5, respectively), exhibit bad glossiness values.

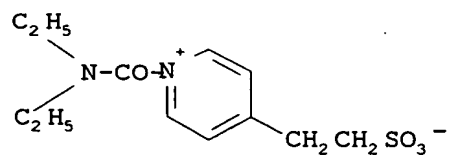
Triton<sup>TM</sup> X-100 is the trade name of a non-ionic surfactant of the alkylphenoxyethylene type having a dynamic surface tension of 32 dyne/cm<sup>2</sup>, a HLB value of 13.5 and corresponding to the following formula:



Zonyl<sup>TM</sup> FSN 100 is the trade name of a non-ionic surfactant of the perfluoroalkylpolyoxyethylene type, manufactured by DuPont having a dynamic surface tension of 26 dyne/cm<sup>2</sup>, a HLB value in the range 10-13 and corresponding to the following formula:



Hardening agent H-1 is a pyridinium derivative having the following formula:



Glucidex-19™ is the trade names of a polysaccharide available from  
Roquette Freres S.A., Lille, France.

PVP-K 90 is a polyvinylpyrrolidone available from Fluka.

## CLAIMS

1. An ink jet receiving sheet comprising a support and at least an ink receiving layer containing a binder selected from the group consisting of gelatin and gelatin derivatives, characterized in that said receiving layer comprises at least a salt of a metal selected from the IIA or IIB groups of the periodic table of elements or complexes which comprise said metal salts and in that said receiving sheet has a surface pH value lower than 5.0.

2. The ink jet receiving sheet according to claim 1, characterized in that said receiving layers totally comprise a gelatin amount ranging from 1 to 20 g/m<sup>2</sup>.

3. The ink jet receiving sheet according to claim 1, characterized in that said metal is selected from the group consisting of calcium, magnesium, zinc and barium.

4. The ink jet receiving sheet according to claim 1, characterized in that said metal salt is an inorganic salt.

5. The ink jet receiving sheet according to claim 1, characterized in that said metal salt is selected from the group consisting of magnesium sulfate, magnesium nitrate, calcium sulfate, calcium nitrate, zinc sulfate, zinc nitrate and barium chloride.

6. The ink jet receiving sheet according to claim 1, characterized in that said receiving layers totally comprise an amount of said metal salt in the range from 0.05 to 2.0 g/m<sup>2</sup>.

7. The ink jet receiving sheet according to claim 1, characterized in that said receiving layers totally comprise a ratio of gelatin to metal salt in the range from 2:1 to 200:1.



8. The ink jet receiving sheet according to claim 1, characterized in that said receiving layers comprise at least one saccharide selected from the group consisting of monosaccharides, oligosaccharides, and polysaccharides.

9. The ink jet receiving sheet according to claim 1, characterized in that said receiving sheet comprises at least two ink receiving layers coated on the same side of the support, and in that both ink receiving layers nearest to the support each comprise a metal salt amount ranging from 0.025 to 1 g/m<sup>2</sup>.

Ferrania (Savona),

FERRANIA S.p.A. - 2 SEP 1999

Signed by Dr. Roberto Allaix